

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**Faculdade de Engenharia de Alimentos**

**Departamento de Engenharia de Alimentos**

**PAPEL DA GORDURA E DO SAL EMULSIFICANTE EM  
ANÁLOGOS DE REQUEIJÃO CREMOSO**

**Clarissa Reschke da Cunha**

Mestre em Engenharia de Alimentos

**Profa. Dra. Walkiria Hanada Viotto**

Orientadora

**Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da  
Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de  
Doutor em Tecnologia de Alimentos**

**Campinas, 2007**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

C914p Cunha, Clarissa Reschke da  
Papel da gordura e do sal emulsificante em  
análogos de requeijão cremoso / Clarissa Reschke da  
Cunha. – Campinas, SP: [s.n.], 2007.

Orientador: Walkiria Hanada Viotto  
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de  
Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Análogo de queijo. 2. Sal emulsificante. 3.  
Reologia. I. Viotto, Walkiria Hanada. II.  
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de  
Engenharia de Alimentos. III. Título.

(ckn/fea)

Titulo em ingles: Role of fat and emulsifying salt on 'requeijão cremoso'  
cheese analogues

Palavras-chave em inglês (Keywords): Cheese analogue, Emulsifying  
salt, Rheology

Titulação: Doutor em Tecnologia de Alimentos

Banca examinadora: Walkiria Hanada Viotto

Débora de Queiroz Tavares

Salvador Massaguer Roig

Carmen Cecília Tadini

Ariene Gimenes Fernandes Van Dender

Renato Grimaldi

Data de defesa: 30/07/2007

Programa de Pós-Graduação: Programa em Tecnologia de Alimentos

## **BANCA EXAMINADORA**

---

**PROFA. DRA. WALKIRIA HANADA VIOTTO  
(ORIENTADORA)**

---

**PROFA. DRA. DÉBORA DE QUEIROZ TAVARES  
(MEMBRO)**

---

**PROF. DR. SALVADOR MASSAGUER ROIG  
(MEMBRO)**

---

**PROFA. DRA. CARMEN CECILIA TADINI  
(MEMBRO)**

---

**DRA. ARIENE GIMENES FERNANDES VAN DENDER  
(MEMBRO)**

---

**DR. RENATO GRIMALDI  
(MEMBRO)**



*Aos meus pais, Geraldo e Máyla,  
ao meu marido Rogério,  
e ao Bruno e à Camila,  
que ainda não vieram ao mundo  
mas participaram ativamente da redação deste trabalho.*

*In memoriam  
Ao Mel,  
que foi um grande companheiro  
durante toda minha vida acadêmica.*



## AGRADECIMENTOS

*À professora Walkiria Hanada Viotto, pela preciosa orientação, pela sinceridade e, principalmente, pela amizade e confiança. Também pelas valiosas orientações nas disciplinas de estágio docente e pelas dicas a respeito das técnicas de ensino. Agradeço enormemente a oportunidade de ter sido sua aluna desde a graduação e de assistir a aulas brilhantes e apaixonadas, que despertaram meu interesse pela área acadêmica e, em especial, pela área de laticínios.*

*Ao Rogério, pelo amor, carinho e companheirismo, pelo apoio nas horas difíceis, pelas palavras de incentivo e, sobretudo, pela paciência e compreensão.*

*Aos meus pais, Geraldo e Máya, pelo incentivo, pelo apoio, pela torcida, e também pelo amor, carinho e compreensão. Obrigada por tudo.*

*À minha irmã, Mariana, pela amizade e pela torcida, e a todos os meus familiares que, de longe ou de perto, sempre torceram pelo sucesso desse trabalho.*

*À professora Maria Regina Alcântara, da USP, pelo empréstimo do reômetro, pelas orientações no uso do mesmo e pela preciosa orientação a respeito das análises reológicas.*

*Aos professores Salvador e Renato e às professoras Débora, Ariene e Carmen, pela avaliação do trabalho em tempo recorde e pelos valiosos comentários e sugestões.*

*Ao professor Ademir Petenate, pelas importantes orientações e pela realização de parte da análise estatística.*

*À Priscila Mamede, ao Aparecido e à Leilane, pela enorme ajuda nos processamentos e análises, e também pela amizade e pelos momentos de descontração, que foram fundamentais nas horas mais difíceis. A colaboração de vocês foi fundamental para a realização desse trabalho. Valen.*

*Ao Adauto, pela grande ajuda na planta piloto e na operação da Stephan e da caldeira, e por estar sempre disponível para resolver os mais diversos imprevistos.*

*Ao Renato, pela realização das análises dos óleos e gorduras, pela orientação no uso do DSC e pela boa vontade e simpatia.*

*À Bete, técnica do laboratório de Leites, pela amizade e pelas dicas que foram de grande importância para a execução dos procedimentos experimentais.*

*À Ana Paula e ao Nelson (in memorian), pelo auxílio no laboratório.*

*Aos alunos de iniciação Ana Isabel, Bia e Cristiane, pela ajuda nos processamentos e nas análises.*

*Às técnicas Renata, Ana Lourdes, Ana Koon, Alessandra e Ana Maria, pelo empréstimo de alguns equipamentos e/ou reagentes necessários ao desenvolvimento do trabalho, pela orientação no uso dos mesmos e pela boa vontade.*

*Às técnicas Yara, do Laboratório de Microestrutura de Alimentos (Nutrição), e Adriane e Antônia, do Laboratório de Microscopia Eletrônica (Biologia), pela preciosa ajuda na execução das análises de microestrutura.*

*Ao professor Edson Pimentel, da Biologia Celular, pelo empréstimo da ultracentrífuga, que foi fundamental para o desenvolvimento do trabalho.*

*Aos amigos e colegas, pelo estímulo e pela ajuda em diferentes momentos e situações. Em especial à Christiane, pela amizade e pelo apoio nas análises, e também à Renata, Dani, Guillaum e Andréa, pelo incentivo. E, é claro, ao professor Luiz Antonio Viotto, pela amizade e por ter sempre uma palavra de apoio para os momentos difíceis.*

*À Melissa e à Nestlé Brasil Ltda., pela doação do butter oil, sem o qual a realização do trabalho experimental não teria sido possível.*

*Ao CNPq e à Fapesp, pelo auxílio financeiro.*



## ÍNDICE

<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>xv</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>xix</b>
<b>RESUMO GERAL.....</b>	<b>xxiii</b>
<b>GENERAL ABSTRACT.....</b>	<b>xxv</b>
<b>INTRODUÇÃO GERAL.....</b>	<b>1</b>
<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>5</b>
I. REQUEIJÃO.....	5
I.I. CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	5
I.II. FABRICAÇÃO DE QUEIJOS FUNDIDOS.....	6
MATÉRIA-PRIMA.....	6
O PAPEL DO SAL EMULSIFICANTE – PEPTIZAÇÃO E CREMIFICAÇÃO.....	10
PROCESSAMENTO DE QUEIJOS FUNDIDOS.....	15
I.III. CARACTERÍSTICAS DE QUALIDADE DO REQUEIJÃO CREMOSO.....	16
II. ANÁLOGOS DE QUEIJOS.....	18
II.I. INGREDIENTES E SEUS EFEITOS NAS CARACTERÍSTICAS DO PRODUTO FINAL.....	20
FONTES PROTÉICAS.....	20
FONTES DE GORDURA OU SUBSTITUTOS DE GORDURA.....	22
SAIS EMULSIFICANTES.....	25
OUTROS INGREDIENTES.....	26
II.II. PROCESSAMENTO DE ANÁLOGOS DE QUEIJOS.....	26
III. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	28

<b>CAPÍTULO I - ACEITAÇÃO SENSORIAL E CARACTERÍSTICAS REOLÓGICAS E FUNCIONAIS DE REQUEIJÕES CREMOSOS E ANÁLOGOS DE REQUEIJÃO CREMOSO COMERCIALIZADOS NA CIDADE DE CAMPINAS, SP.....</b>	<b>37</b>
RESUMO.....	38
ABSTRACT.....	39
1. INTRODUÇÃO.....	40
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	42
2.1. COLETA E AMOSTRAGEM.....	42
2.2. COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....	42
2.3. TESTE DE DERRETIMENTO.....	43
2.4. AVALIAÇÃO DA COR.....	43
2.5. AVALIAÇÃO DO PERFIL DE TEXTURA.....	44
2.6. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS.....	45
2.7. AVALIAÇÃO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS.....	45
2.8. MICROESTRUTURA.....	46
2.9. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	46
2.10. ANÁLISE SENSORIAL.....	47
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
3.1. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SEGUNDO O FABRICANTE.....	49
3.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA.....	49
3.3. MICROESTRUTURA.....	53
3.4. TAMANHO DE PARTÍCULAS.....	58
3.5. PROPRIEDADES REOLÓGICAS.....	62
3.5.1. TESTES OSCILATÓRIOS.....	62
3.5.2. TESTES ROTACIONAIS.....	67

3.6. CAPACIDADE DE DERRETIMENTO.....	71
3.7. AVALIAÇÃO INSTRUMENTAL DA COR.....	74
3.8. PERFIL DE TEXTURA.....	77
3.9. AVALIAÇÃO SENSORIAL.....	80
3.10. ANÁLISE DE CLUSTER.....	83
4. CONCLUSÕES.....	85
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	86
 <b>CAPÍTULO II - EFEITO DO TIPO DE SAL EMULSIFICANTE NA PEPTIZAÇÃO, NO GRAU DE EMULSIFICAÇÃO E NAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE ANÁLOGOS DE REQUEIJÃO CREMOSO.....</b>	
RESUMO.....	91
ABSTRACT.....	92
1. INTRODUÇÃO.....	93
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	94
2.1. MATÉRIAS-PRIMAS.....	98
2.2. ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS.....	98
2.3. PROCESSAMENTO DOS ANÁLOGOS DE REQUEIJÃO.....	98
2.4. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ANÁLOGOS.....	99
2.5. GRAU DE DISSOCIAÇÃO DA CASEÍNA.....	100
2.6. AVALIAÇÃO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS DE GORDURA.....	100
2.7. AVALIAÇÃO DA MICROESTRUTURA.....	101
2.8. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS.....	102
2.9. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	102
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	103
3.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA MATÉRIA-PRIMA.....	103
3.2. PAPEL DO SAL EMULSIFICANTE NA PEPTIZAÇÃO.....	103

3.3. INFLUÊNCIA DO TIPO DE SAL EMULSIFICANTE NO GRAU DE EMULSIFICAÇÃO DOS ANÁLOGOS DE REQUEIJÃO CREMOSO.....	106
3.4. INFLUÊNCIA DO TIPO DE SAL EMULSIFICANTE NAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DOS ANÁLOGOS DE REQUEIJÃO CREMOSO.....	112
3.4.1. TESTES OSCILATÓRIOS.....	112
3.6.2. TESTES ROTACIONAIS.....	117
3.6.3. TIXOTROPIA.....	121
4. CONCLUSÕES.....	124
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	125
<b>CAPÍTULO III - EFEITO DO TIPO DE SAL EMULSIFICANTE NA CAPACIDADE DE DERRETIMENTO, COR, PERFIL DE TEXTURA E ACEITAÇÃO SENSORIAL DE ANÁLOGOS DE REQUEIJÃO CREMOSO....</b>	<b>129</b>
RESUMO.....	130
ABSTRACT.....	131
1. INTRODUÇÃO.....	132
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	134
2.1. MATÉRIAS-PRIMAS.....	134
2.2. ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS.....	134
2.3. PROCESSAMENTO DOS ANÁLOGOS DE REQUEIJÃO.....	134
2.4. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ANÁLOGOS.....	136
2.5. GRAU DE DISSOCIAÇÃO DA CASEÍNA.....	136
2.6. AVALIAÇÃO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS DE GORDURA.....	137
2.7. TESTE DE DERRETIMENTO.....	137
2.8. AVALIAÇÃO DA COR.....	138
2.9. AVALIAÇÃO DO PERFIL DE TEXTURA.....	138
2.10. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	139

2.11. AVALIAÇÃO SENSORIAL.....	139
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	142
3.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA MATÉRIA-PRIMA.....	142
3.2. INFLUÊNCIA DO TIPO DE SAL EMULSIFICANTE NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA E NO GRAU DE DISSOCIAÇÃO DA CASEÍNA DOS ANÁLOGOS DE REQUEIJÃO CREMOSO.....	142
3.3. INFLUÊNCIA DO TIPO DE SAL EMULSIFICANTE NO TAMANHO DAS PARTÍCULAS DE GORDURA DOS ANÁLOGOS DE REQUEIJÃO CREMOSO.....	145
3.4. INFLUÊNCIA DO TIPO DE SAL EMULSIFICANTE NA CAPACIDADE DE DERRETIMENTO DOS ANÁLOGOS DE REQUEIJÃO CREMOSO.....	148
3.5. INFLUÊNCIA DO TIPO DE SAL EMULSIFICANTE NA COR DOS ANÁLOGOS DE REQUEIJÃO CREMOSO.....	150
3.6. INFLUÊNCIA DO TIPO DE SAL EMULSIFICANTE NO PERFIL DE TEXTURA DOS ANÁLOGOS DE REQUEIJÃO CREMOSO.....	151
3.7. INFLUÊNCIA DO TIPO DE SAL EMULSIFICANTE NA ACEITAÇÃO SENSORIAL DOS ANÁLOGOS DE REQUEIJÃO CREMOSO.....	154
4. CONCLUSÕES.....	156
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	157
<b>CAPÍTULO IV - INFLUÊNCIA DO TIPO DE GORDURA NA MICROESTRUTURA, REOLOGIA, PROPRIEDADES FUNCIONAIS E ACEITAÇÃO SENSORIAL DE ANÁLOGOS DE REQUEIJÃO CREMOSO....</b>	
RESUMO.....	161
ABSTRACT.....	162
1. INTRODUÇÃO.....	163
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	164
2.1. MATÉRIAS-PRIMAS.....	166
2.2. ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO DAS GORDURAS E MATÉRIAS-PRIMAS.....	166
2.3. PROCESSAMENTO DOS ANÁLOGOS DE REQUEIJÃO.....	167

2.4. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ANÁLOGOS.....	168
2.5. GRAU DE DISSOCIAÇÃO DA CASEÍNA.....	169
2.6. TESTE DE DERRETIMENTO.....	169
2.7. AVALIAÇÃO DA COR.....	170
2.8. AVALIAÇÃO DO PERFIL DE TEXTURA.....	170
2.9. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS.....	171
2.10. AVALIAÇÃO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS DE GORDURA.....	172
2.11. AVALIAÇÃO DA MICROESTRUTURA.....	172
2.12. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	173
2.13. AVALIAÇÃO SENSORIAL.....	173
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	175
3.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA MATÉRIA-PRIMA.....	175
3.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ANÁLOGOS.....	177
3.3. MICROESTRUTURA E TAMANHO DE PARTÍCULAS DE GORDURA.....	179
3.4. PROPRIEDADES REOLÓGICAS.....	182
3.4.1. TESTES OSCILATÓRIOS.....	182
3.4.2. TESTES ROTACIONAIS.....	186
3.4.3. TIXOTROPIA.....	189
3.5. CAPACIDADE DE DERRETIMENTO.....	191
3.6. AVALIAÇÃO INSTRUMENTAL DA COR.....	193
3.7. PERFIL DE TEXTURA.....	194
3.8. AVALIAÇÃO SENSORIAL.....	197
4. CONCLUSÕES.....	200
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	201
<b>CONCLUSÃO GERAL.....</b>	<b>207</b>

## LISTA DE TABELAS

### CAPÍTULO I

<b>Tabela 1.1.</b> Características das amostras comerciais avaliadas (P1 a P10), segundo o fabricante (rótulo).	50
<b>Tabela 1.2.</b> Composição química média (n=3) dos requeijões cremosos (amostras P1 a P4) e especialidades lácteas (amostras P5 a P10) comerciais.	51
<b>Tabela 1.3.</b> Tamanho de partícula médio (n=3) para os requeijões cremosos (amostras P1 a P4) e especialidades lácteas (amostras P5 a P10).	59
<b>Tabela 1.4.</b> Valores médios (n=3) dos parâmetros $G'$ (módulo de armazenamento), $G''$ (módulo de dissipação), $\eta^*$ (viscosidade complexa) e $G''/G'$ (ângulo de fase) obtidos nos ensaios oscilatórios, para os requeijões cremosos (amostras P1 a P4) e especialidades lácteas (amostras P5 a P10) comerciais. Os valores se referem à frequência de 5,11 Hz.	65
<b>Tabela 1.5.</b> Valores médios (n=3) dos parâmetros $n$ (índice de comportamento), $k$ (índice de consistência) e $R^2$ (índice de determinação) obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais ao modelo da lei da potência*, para os requeijões cremosos (amostras P1 a P4) e especialidades lácteas (amostras P5 a P10) comerciais.	69
<b>Tabela 1.6.</b> Fluxos de queijo médios (n=3) para os requeijões cremosos (amostras P1 a P4) e especialidades lácteas (amostras P5 a P10).	71
<b>Tabela 1.7.</b> Valores médios (n=2) dos parâmetros $a^*$ , $b^*$ , $L^*$ e WI CIE (índice de brancura) para os requeijões cremosos (amostras P1 a P4) e especialidades lácteas (amostras P5 a P10).	74
<b>Tabela 1.8.</b> Média (n=3) dos parâmetros de textura para os requeijões cremosos (amostras P1 a P4) e especialidades lácteas (amostras P5 a P10).	77
<b>Tabela 1.9.</b> Valores médios (n=100) das notas dadas pelos provadores para os requeijões cremosos (amostras P1 a P4) e especialidades lácteas (amostras P5 a P10) em relação aos atributos aparência, cor, espalhabilidade, sabor, cremosidade, firmeza e impressão global*.	81

## CAPÍTULO II

<b>Tabela 2.1.</b> Composição química média (n=3) dos análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes sais fundentes: hexametáfosfato de sódio (G), pirofosfato tetrassódico (P), citrato trissódico (C) e tripolifosfato pentassódico (T).	105
<b>Tabela 2.2.</b> Valores médios (n=3) do tamanho das partículas de gordura (D(3,2)) para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes sais fundentes: hexametáfosfato de sódio (G), pirofosfato tetrassódico (P), citrato trissódico (C) e tripolifosfato pentassódico (T).	109
<b>Tabela 2.3.</b> Valores médios (n=3) dos parâmetros $G'$ (módulo elástico), $G''$ (módulo viscoso), $\eta^*$ (viscosidade complexa) e $G''/G'$ (ângulo de fase) obtidos nos ensaios oscilatórios, para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes tipos de sal fundente: hexametáfosfato de sódio (G), pirofosfato tetrassódico (P), citrato trissódico (C) e tripolifosfato pentassódico (T). Os valores referem-se à frequência de 5,11 Hz.	115
<b>Tabela 2.4.</b> Valores médios (n=3) dos parâmetros $n$ (índice de comportamento), $k$ (índice de consistência) e $R^2$ (índice de determinação) obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais ao modelo da lei da potência*, para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes tipos de sal fundente: hexametáfosfato de sódio (G), pirofosfato tetrassódico (P), citrato trissódico (C) e tripolifosfato pentassódico (T).	119

## CAPÍTULO III

<b>Tabela 3.1.</b> Composição química média (n=3) e grau de dissociação da caseína médio (n=3) dos análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes sais emulsificantes: hexametáfosfato de sódio (G), pirofosfato tetrassódico (P), citrato trissódico (C) e tripolifosfato pentassódico (T).	144
<b>Tabela 3.2.</b> Valores médios (n=3) do tamanho das partículas de gordura (D(3,2)) para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes sais fundentes: hexametáfosfato de sódio (G), pirofosfato tetrassódico (P), citrato trissódico (C) e tripolifosfato pentassódico (T).	146



<b>Tabela 3.3.</b> Valores médios (n=3) do fluxo de queijo para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes sais fundentes: hexametáfosfato de sódio (G), pirofosfato tetrassódico (P), citrato trissódico (C) e tripolifosfato pentassódico (T).	148
<b>Tabela 3.4.</b> Valores médios (n=3) dos parâmetros de cor a*, b*, L*, WI CIE (índice de brancura) e YI D1925(2/C) (índice de amarelo) para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes sais fundentes: hexametáfosfato de sódio (G), pirofosfato tetrassódico (P), citrato trissódico (C) e tripolifosfato pentassódico (T).	151
<b>Tabela 3.5.</b> Valores médios (n=3) dos parâmetros de textura para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes sais fundentes: hexametáfosfato de sódio (G), pirofosfato tetrassódico (P), citrato trissódico (C) e tripolifosfato pentassódico (T).	152
<b>Tabela 3.6.</b> Valores médios das notas dadas pelos provadores para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes tipos de sal fundente (hexametáfosfato de sódio (G), pirofosfato tetrassódico (P), citrato trissódico (C) e tripolifosfato pentassódico (T)) em relação aos atributos aparência, cor, espalhabilidade, sabor, firmeza, cremosidade e impressão global*.	155

## CAPÍTULO IV

<b>Tabela 4.1.</b> Composição química da matéria-prima utilizada na fabricação dos análogos de requeijão cremoso.	175
<b>Tabela 4.2.</b> Características físico-químicas das gorduras utilizadas como matéria-prima para a fabricação de análogos de requeijão cremoso.	175
<b>Tabela 4.3.</b> Composição em ácidos graxos (% m/m) das gorduras utilizadas como matéria-prima para a fabricação de análogos de requeijão cremoso.	176
<b>Tabela 4.4.</b> Composição química média (n=3) e grau de dissociação da caseína médio (n=3) dos análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes tipos de gordura.	178

<b>Tabela 4.5.</b> Valores médios (n=3) do tamanho das partículas de gordura (D(3,2)) para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes tipos de gordura.	180
<b>Tabela 4.6.</b> Valores médios (n=3) dos parâmetros $G'$ (módulo de armazenamento), $G''$ (módulo de dissipação), $\eta^*$ (viscosidade complexa) e $G''/G'$ (ângulo de fase) obtidos nos ensaios oscilatórios, para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes tipos de gordura. Os valores referem-se à frequência de 5,11 Hz.	185
<b>Tabela 4.7.</b> Valores médios (n=3) dos parâmetros $n$ (índice de comportamento), $k$ (índice de consistência) e $R^2$ (índice de determinação) obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais ao modelo da lei da potência*, para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes tipos de gordura.	187
<b>Tabela 4.8.</b> Valores médios (n=3) do fluxo de queijo para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes tipos de gordura.	191
<b>Tabela 4.9.</b> Valores médios (n=3) dos parâmetros de cor $a^*$ , $b^*$ , $L^*$ , WI CIE (índice de brancura) e YI D1925(2/C) (índice de amarelo) para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes tipos de gordura.	193
<b>Tabela 4.10.</b> Valores médios (n=3) dos parâmetros de textura para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes tipos gordura.	195
<b>Tabela 4.11.</b> Valores médios das notas dadas pelos provadores para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes tipos gordura em relação aos atributos aparência, cor, espalhabilidade, sabor, firmeza, cremosidade e impressão global*.	197

## LISTA DE FIGURAS

### CAPÍTULO I

<b>Figura 1.1.</b> Ficha de análise sensorial utilizada para a avaliação dos requeijões e análogos comerciais.	48
<b>Figura 1.2.</b> Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos requeijões e especialidades lácteas comerciais: (a) amostra P1; (b) amostra P2; (c) amostra P3; (d) amostra P4; (e) amostra P5; (f) amostra P6; (g) amostra P7; (h) amostra P8; (i) amostra P9; (j) amostra P10. Aumento de 1000X, a 10kV. Todas as barras equivalem a 10 µm.	56
<b>Figura 1.3.</b> Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos requeijões e especialidades lácteas comerciais: (a) amostra P1; (b) amostra P2; (c) amostra P3; (d) amostra P4; (e) amostra P5; (f) amostra P6; (g) amostra P7; (h) amostra P8; (i) amostra P9; (j) amostra P10. Aumento de 2000X, a 10kV. Todas as barras equivalem a 10 µm. As setas pretas cheias indicam os glóbulos de gordura; as setas brancas mostram as partículas de amido; a seta preta pontilhada mostra a presença de cadeias poliméricas.	57
<b>Figura 1.4.</b> Distribuição de tamanho das partículas: (a) para os requeijões cremosos comerciais (amostras P1 a P4); (b) para as especialidades lácteas comerciais (amostras P5 a P10). Os dados são referentes ao segundo lote analisado.	61
<b>Figura 1.5.</b> Espectro mecânico dos requeijões cremosos (P1 a P4) e especialidades lácteas (P5 a P10) comerciais. Os resultados referem-se ao segundo lote analisado.	63
<b>Figura 1.6.</b> Tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação para os requeijões cremosos (P1 a P4) e especialidades lácteas (P5 a P10) comerciais. Os resultados referem-se ao segundo lote analisado.	68
<b>Figura 1.7.</b> Agrupamento das amostras de requeijão cremoso e especialidades lácteas obtido pela análise de Cluster.	84

## CAPÍTULO II

<b>Figura 2.1.</b> Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes sais emulsificantes: (a) citrato trissódico, (b) hexametáfospato de sódio, (c) pirofospato tetrassódico, (d) tripolifospato de sódio. Aumento de 5000X, a 10kV. As setas pretas indicam a matriz protéica e as setas brancas indicam concavidades onde se encontravam os glóbulos de gordura. Todas as barras equivalem a 1µm.	107
<b>Figura 2.2.</b> Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes sais emulsificantes: (a) citrato trissódico, (b) hexametáfospato de sódio, (c) pirofospato tetrassódico, (d) tripolifospato de sódio. Aumento de 1500X, a 10kV. As setas pretas indicam a matriz protéica e as setas brancas indicam concavidades onde se encontravam os glóbulos de gordura. Todas as barras equivalem a 10 µm.	108
<b>Figura 2.3.</b> Distribuição de tamanho das partículas para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes sais emulsificantes. (C): citrato trissódico; (G): hexametáfospato de sódio; (P): pirofospato tetrassódico; (T) tripolifospato de sódio.	111
<b>Figura 2.4.</b> Espectro mecânico dos análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes sais emulsificantes. (a) citrato trissódico; (b) hexametáfospato de sódio; (c): pirofospato tetrassódico; (d) tripolifospato de sódio. Os resultados referem-se ao segundo processamento (replicata).	114
<b>Figura 2.5.</b> Tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes sais emulsificantes. C: citrato trissódico; G: hexametáfospato de sódio; P: pirofospato tetrassódico; T: tripolifospato de sódio. Os resultados referem-se ao segundo processamento (replicata).	118
<b>Figura 2.6.</b> Porcentagem de recuperação do módulo elástico $G'$ para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes sais emulsificantes. (G): hexametáfospato de sódio; (P): pirofospato tetrassódico; (C): citrato trissódico; (T) tripolifospato de sódio.	122
<b>Figura 2.7.</b> Porcentagem de recuperação do módulo viscoso $G''$ para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes sais emulsificantes. (G): hexametáfospato de sódio; (P): pirofospato tetrassódico; (C): citrato	123

trissódico; (T) tripolifosfato de sódio.	
<b>Figura 2.8.</b> Porcentagem de recuperação da viscosidade complexa para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes sais emulsificantes. (G): hexametáfosfato de sódio; (P): pirofosfato tetrassódico; (C): citrato trissódico; (T) tripolifosfato de sódio.	123

### CAPÍTULO III

<b>Figura 3.1.</b> Ficha de análise sensorial utilizada para a avaliação dos análogos de requeijão cremoso.	141
<b>Figura 3.2.</b> Distribuição de tamanho das partículas para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes sais emulsificantes - (C): citrato trissódico; (G): hexametáfosfato de sódio; (P): pirofosfato tetrassódico; (T) tripolifosfato de sódio.	147

### CAPÍTULO IV

<b>Figura 4.1.</b> Ficha de análise sensorial utilizada para a avaliação dos análogos de requeijão cremoso.	174
<b>Figura 4.2.</b> Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes tipos de gordura: (1) <i>butter oil</i> , (2) gordura vegetal hidrogenada, (3) óleo de soja. Aumentos de (a) 1500X e (b) 3500X, a 10kV. Todas as barras equivalem a 10 µm. As setas pretas indicam a matriz protéica e as setas brancas indicam concavidades onde havia gordura.	179
<b>Figura 4.3.</b> Distribuição de tamanho das partículas para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes tipos de gordura. Os dados são referentes ao segundo processamento (replicata).	181
<b>Figura 4.4.</b> Espectro mecânico dos análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes tipos de gordura. (a) <i>butter oil</i> ; (b) gordura vegetal hidrogenada; (c) óleo de soja. Os resultados referem-se ao segundo processamento (replicata).	183

<b>Figura 4.5.</b> Tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes tipos de gordura. Os resultados referem-se ao primeiro processamento (replicata).	187
<b>Figura 4.6.</b> Porcentagem de recuperação do módulo elástico $G'$ para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes tipos de gordura.	190
<b>Figura 4.7.</b> Porcentagem de recuperação do módulo viscoso $G''$ para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes tipos de gordura.	190
<b>Figura 4.8.</b> Porcentagem de recuperação da viscosidade complexa para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes tipos de gordura.	191

## RESUMO GERAL

*Embora reconhecidamente fundamentais para a fabricação de queijos fundidos, os fenômenos de peptização e emulsificação ainda não estão plenamente entendidos, principalmente devido ao grande número de fatores envolvidos. O objetivo do trabalho foi avaliar o efeito de diferentes tipos de gordura (butter oil, gordura vegetal hidrogenada e óleo vegetal) e de sal emulsificante (citrato de sódio, hexametáfosfato de sódio, tripolifosfato de sódio e pirofosfato tetrassódico) sobre as características reológicas e funcionais e sobre a aceitação sensorial de análogos de requeijão cremoso. Além disso, o estudo buscou compreender como esses fatores influenciaram os mecanismos de peptização e emulsificação. A fabricação dos queijos a partir de ingredientes anidros permitiu tratar os análogos como sistemas modelo, onde as variáveis foram limitadas e bem conhecidas. O trabalho foi dividido em três etapas: 1) caracterização dos requeijões cremosos e análogos comerciais quanto à composição química, microestrutura, propriedades reológicas e funcionais e aceitação sensorial; 2) avaliação do papel dos diferentes sais emulsificantes em análogos de requeijão cremoso; 3) avaliação do papel dos diferentes tipos de gordura em análogos de requeijão cremoso. De modo geral, os análogos comerciais apresentaram menores teores de gordura e caseína e maiores teores de umidade que os requeijões, o que se refletiu em produtos mais macios e com menores valores para os módulos elástico e viscoso. O uso de hidrocolóides resultou em menor derretimento e em um comportamento viscoelástico diferente do apresentado pelo produto tradicional. Os análogos comerciais apresentaram características bastante diferentes das de um requeijão cremoso tradicional, resultando em menor aceitação sensorial. Em relação à segunda etapa experimental, o tipo de sal emulsificante influenciou os mecanismos de peptização e emulsificação, o que resultou em diferenças nas propriedades reológicas e funcionais. O hexametáfosfato foi o sal mais eficiente em promover a emulsificação da gordura e o que apresentou a menor porcentagem de cálcio solúvel/ cálcio total e o menor grau de dissociação da caseína. Como consequência, o análogo fabricado com hexametáfosfato foi o que mais se diferenciou dos demais, apresentando menor derretimento, cor*

*mais branca e maior firmeza. Entre os outros sais testados, o tripolifosfato foi o que apresentou o maior poder de seqüestrar o cálcio, resultando num produto mais macio e com maior aceitação sensorial. Em relação à terceira etapa experimental, a substituição da gordura láctea por gordura vegetal ou óleo de soja não influenciou o mecanismo de peptização, mas resultou em um maior grau de emulsificação da gordura, o que promoveu modificações significativas no produto final. Os análogos fabricados com gordura vegetal e óleo de soja apresentaram maiores valores para os módulos elástico e viscoso, menor derretimento e maior firmeza, enquanto o requeijão fabricado com butter oil foi o que teve a maior aceitação sensorial, graças à textura e, principalmente, ao sabor.*

Palavras-chave: requeijão cremoso, análogo de queijo, sal emulsificante, gordura vegetal, reologia, grau de emulsificação da gordura



## GENERAL ABSTRACT

*Although admittedly fundamental for the manufacture of processed cheeses, the mechanisms of peptization and emulsification are not yet totally understood, due mainly to the great number of factors involved. The objective of this work was to evaluate the effect of different types of fat (butter oil, hydrogenated vegetable fat and vegetable oil) and emulsifying salts (sodium citrate, sodium hexametaphosphate, pentassodium tripolyphosphate and tetrassodium pyrophosphate) on rheological and functional characteristics and on the sensory acceptance of 'requeijão cremoso' cheese analogues. The study also searched for a better understanding on how these factors influenced the mechanisms of peptization and emulsification. The manufacture of cheeses from anhydrous ingredients allowed for the analogues to be treated as model systems, where variables were limited and well known. The work was divided into three steps: 1) characterization of commercial 'requeijão cremoso' cheeses and 'requeijão cremoso' cheese analogues with respect to chemical composition, microstructure, rheological and functional properties and sensory acceptance; 2) evaluation of the role of the different emulsifying salts on 'requeijão cremoso' cheese analogues; 3) evaluation of the role of the different types of fat on 'requeijão cremoso' cheese analogues. In general, the commercial analogues presented lower levels of fat and casein and higher levels of moisture than 'requeijão cremoso' cheeses, which resulted in products which were softer and presented lower values for the elastic and viscous moduli. The use of hydrocolloids resulted in lower melting and in a viscoelastic behaviour that was different from that presented by the traditional product. Commercial analogues had characteristics very different from those of a traditional 'requeijão cremoso' cheese, resulting in lower sensory acceptance. With respect to the second experimental step, the type of emulsifying salt influenced both the mechanisms of peptization and emulsification, which resulted in differences in the rheological and functional properties. Hexametaphosphate was the most efficient salt in promoting fat emulsification, and the one that presented the lowest percentage of soluble calcium to total calcium and the lowest degree of casein dissociation. As a consequence, the*

*analogue made with hexametaphosphate was the one that most differentiated from the others, presenting lower melting, whiter colour and higher firmness. Among the other salts testes, tripolyphosphate was the one that presented the highest calcium sequestering ability, resulting in a product softer and with higher sensory acceptance. With respect do the third experimental step, the substitution of milk fat for vegetable fat or soybean oil did not influenced the mechanism of peptization, but resulted in a higher degree of fat emulsification, which promoted significant modifications in the final product. The analogues made with vegetable fat or soybean oil presented higher values for the elastic and viscous moduli, lower melting and higher firmness, while the analogue made with butter oil had the better sensory acceptance, which was due to its texture and, mainly, to its flavour.*

Key-words: 'requeijão cremoso' cheese, cheese analogue, emulsifying salt, vegetable fat, rheology, degree of fat emulsification

## **INTRODUÇÃO GERAL**

O requeijão é um queijo processado tipicamente brasileiro, de origem artesanal. A produção nacional de requeijão aumentou de 96.900 toneladas, em 2000, para 121.627 toneladas, em 2004, o que representa um aumento de 25%. Perfazendo 27% da produção nacional de queijos, o requeijão ocupa o segundo lugar na lista dos queijos mais produzidos no País, atrás apenas do tipo Mussarela (Embrapa Gado de Leite, 2006).

Dentre os vários tipos de requeijão disponíveis, o requeijão cremoso é um dos que apresentam consumo mais expressivo no mercado nacional. Em 2004, foram comercializadas 30.900 toneladas desse produto, o que corresponde a 7% da produção total de queijos (Embrapa Gado de Leite, 2006).

Nos últimos anos, tem sido observado um crescente interesse dos fabricantes pelos chamados análogos de queijo. Os análogos de queijo podem ser definidos como queijos imitação, obtidos através da mistura de vários ingredientes, lácteos ou não, usando técnicas similares às utilizadas na fabricação de queijos processados (Bachmann, 2001). O grande desafio da produção de análogos consiste em desenvolver um processo capaz de combinar os ingredientes desejados de modo a obter propriedades funcionais, reológicas e sensoriais semelhantes às do produto que se está tentando imitar.

O uso de análogos de queijos vem crescendo principalmente devido à redução dos custos de produção, que pode ser atribuída à simplicidade de sua fabricação e à substituição de ingredientes lácteos por produtos vegetais mais baratos (Bachmann, 2001). Outra importante vantagem da tecnologia de análogos é a possibilidade de obtenção de produtos com qualidade constante, sem variações sazonais. Além disso, a técnica de fabricação permite variar facilmente os tipos de ingredientes e os parâmetros de processo de modo a obter produtos com propriedades funcionais dirigidas para aplicações específicas, como queijos imitação com boas características de derretimento,

ou com boa espalhabilidade, etc. (Bachmann, 2001; Abou El-Nour *et al.*, 1998). A produção de análogos tem sido impulsionada, também, pelos seus potenciais benefícios do ponto de vista nutricional, já que, nas últimas décadas, aumentou consideravelmente a preocupação da população acerca da importância de manter uma nutrição adequada (Bachmann, 2001). Vários estudos têm sido realizados nesse sentido, tanto com o objetivo de obter queijos análogos isentos de colesterol, através da substituição da gordura animal por óleos ou gorduras vegetais, como visando à obtenção de produtos com menor teor calórico, através da substituição da gordura por substitutos ou imitadores.

Do ponto de vista acadêmico, a tecnologia de análogos permite estudar mais adequadamente os fenômenos envolvidos na obtenção de determinados produtos. É o caso, por exemplo, dos queijos processados: embora reconhecidamente fundamentais para a fabricação desse tipo de produto, os mecanismos de peptização e emulsificação e o modo como as variáveis de processo os influenciam ainda não estão plenamente entendidos. O uso de ingredientes anidros, possível graças à tecnologia de análogos, tende a facilitar esse estudo, pois permite tratar os queijos como sistemas modelo, onde as variáveis são limitadas e bem conhecidas.

Em queijos processados e análogos de queijo, o grau de hidratação da para-caseína e a distribuição de tamanho dos glóbulos de gordura emulsificados têm grande influência na reologia e na funcionalidade do produto final (Guinee *et al.*, 2004). Dentre os vários fatores que influenciam a peptização e o grau de emulsificação da gordura, destacam-se o tipo e a quantidade de sal emulsificante.

O mecanismo de atuação dos sais emulsificantes é basicamente o seguinte: dissolvido na fase aquosa, o sal rompe as pontes de fosfato de cálcio que existem entre as micelas e submicelas de caseína, substituindo o cálcio por sódio e formando uma estrutura protéica mais aberta e também mais suscetível a ligar um maior volume de água de hidratação em suas porções

hidrofílicas (Berger *et al.*, 1989). Dessa forma, a caseína consegue manter-se dispersa numa suspensão coloidal, expondo seus grupos polares e apolares, o que permite que ela atue como emulsificante na interface água-óleo (Meyer, 1973; Zehren & Nusbaum, 1992). A transformação da rede caseína em uma dispersão coloidal estável é acompanhada por um aumento na viscosidade da massa fundida, e esse aumento da viscosidade é conhecido como cremificação (Guinee *et al.*, 2004). As progressivas dispersão e hidratação da para-caseína contribuem tanto para o processo de emulsificação, através do recobrimento dos glóbulos de gordura dispersos, como para a estabilidade da emulsão, através da imobilização de grandes quantidades de água (Guinee *et al.*, 2004).

Atualmente, três categorias de sais emulsificantes são amplamente empregadas na fabricação de queijos fundidos: citratos, monofosfatos e polifosfatos (Fernandes, 1981b). Apesar do emprego extensivo desses sais na fabricação de queijos processados, a literatura apresenta resultados conflitantes sobre a ação de cada um deles na funcionalidade dos queijos (Guinee *et al.*, 2004). Isso pode ser atribuído ao uso de diferentes matérias-primas e/ou formulações, diferentes condições de processamento, combinações de dois ou mais tipos de sal e à dificuldade de controlar e padronizar todas as variáveis do processo. Além disso, o modo como cada sal emulsificante interage com a caseína e o fosfato de cálcio ainda não está totalmente elucidado (Mizuno & Lucey, 2005).

O requeijão cremoso, por se tratar de um queijo processado relativamente simples do ponto de vista tecnológico e sensorial, possui boas possibilidades de ser substituído com sucesso por um análogo. A fabricação do requeijão cremoso diretamente a partir de ingredientes anidros não apenas contribuiria para reduzir os custos de fabricação, pois eliminaria a etapa de obtenção da massa, como facilitaria a padronização das condições de processamento e também da qualidade do produto final.

No Brasil, embora não exista, até o momento, legislação que regule a produção de análogos de queijos, as vantagens econômicas

associadas a essa tecnologia têm despertado o interesse dos fabricantes, e já é possível encontrar nas prateleiras queijos processados produzidos com gordura e hidrocolóides de origem não láctea, que estão sendo chamados “especialidades lácteas”. Atualmente, as “especialidades lácteas” já ocupam boa parte do mercado antes dominado pelo requeijão cremoso. Apesar disso, os análogos encontrados à venda apresentam composição e propriedades funcionais extremamente variadas, além de características de qualidade diferentes do produto original (Cunha, Mamede & Viotto, 2005; Cunha, Alcântara & Viotto, 2005), o que tem causado insatisfação entre os consumidores e levado alguns fabricantes a voltar a produzir o requeijão tradicional.

Levando em consideração o aumento crescente da oferta de análogos de requeijão cremoso no mercado brasileiro e a necessidade de um maior entendimento sobre os mecanismos envolvidos na fabricação de análogos e seus efeitos na funcionalidade do produto final, os objetivos deste trabalho foram:

- traçar um perfil dos requeijões cremosos e “especialidades lácteas” comercializados na cidade de Campinas, SP, através da avaliação da composição química, microestrutura, tamanho de partícula, propriedades reológicas, cor, derretimento, perfil de textura e aceitação sensorial (Capítulo I);
- avaliar o papel de diferentes tipos de sal emulsificante (citrato de sódio, hexametáfosfato de sódio, tripolifosfato de sódio e pirofosfato tetrassódico) sobre o mecanismo de peptização, o grau de emulsificação, as características reológicas e funcionais e a aceitação sensorial de análogos de requeijão cremoso obtidos a partir de ingredientes anidros (Capítulos II e III); e
- avaliar o efeito de diferentes tipos de gordura (gordura de leite, gordura vegetal hidrogenada e óleo vegetal) sobre as características reológicas e funcionais e sobre a aceitação sensorial de análogos de requeijão cremoso obtidos a partir de ingredientes anidros (Capítulo IV).

## **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **I. REQUEIJÃO**

#### **I.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS**

Segundo Oliveira (1986), qualquer queijo cujas características da massa revelem uma destruição completa da estrutura original do coágulo pode ser classificado como queijo de massa fundida ou queijo processado. A legislação brasileira define basicamente dois tipos de produto que se enquadram nessa classificação: os queijos processados ou fundidos e o requeijão.

Entende-se por queijo processado, fundido ou processado pasteurizado o produto obtido por trituração, mistura, fusão e emulsão por meio de calor e agentes emulsionantes, de uma ou mais variedades de queijo, com ou sem adição de outros produtos lácteos e/ou sólidos de origem láctea e ou especiarias, condimentos ou outras substâncias alimentícias na qual o queijo constitui o ingrediente lácteo utilizado como matéria-prima preponderante na base láctea (Ministério do Estado da Agricultura e do Abastecimento, 1997a).

O requeijão, por outro lado, é definido genericamente como o produto obtido pela fusão da massa coalhada, cozida ou não, dessorada e lavada, obtida por coagulação ácida e/ou enzimática do leite, opcionalmente adicionada de creme de leite e/ou manteiga e/ou gordura anidra de leite ou *butter oil*. O produto pode estar adicionado de condimentos, especiarias e/ou outras substâncias alimentícias, porém a base láctea não pode conter gordura e/ou proteína de origem não láctea (Ministério do Estado da Agricultura e do Abastecimento, 1997b). Tendo em vista as duas definições, pode-se dizer que o requeijão é um tipo de queijo processado ou fundido.

Existem, no mercado brasileiro, diversos produtos com a denominação requeijão, mas que diferem quanto aos teores de umidade e gordura. Assim, pode-se encontrar desde requeijões bastante cremosos, de consistência untável, até bastante firmes, como é o caso do requeijão de manteiga ou do norte, que pode ser cortado em fatias. O Regulamento Técnico para Fixação de Identidade e Qualidade de Requeijão classifica os requeijões em três

categorias: requeijão, requeijão cremoso e requeijão de manteiga (Ministério do Estado da Agricultura e do Abastecimento, 1997b). A Tabela 1 mostra os requisitos físico-químicos exigidos para cada uma dessas variedades.

**Tabela 1.** Requisitos físico-químicos para as diferentes variedades de requeijão.

<i>Requisito</i>	Requeijão	Requeijão cremoso	Requeijão de manteiga
Matéria gorda no extrato seco g/100g	45,0 a 54,9	Mín. 55	25,0 a 59,9
Umidade g/100g	Máx. 60	Máx. 65	Máx. 58

Fonte: Ministério do Estado da Agricultura e do Abastecimento, 1997b

## **I.II. FABRICAÇÃO DE QUEIJOS FUNDIDOS**

### **MATÉRIA-PRIMA**

A matéria-prima empregada na fabricação de queijos fundidos consiste basicamente de: massa (queijo original), sais emulsificantes, água, gordura, cloreto de sódio e outros ingredientes opcionais (Fernandes, 1981a).

De modo geral, na fabricação industrial de requeijão cremoso, a obtenção da massa pode ser feita através de três processos: o tradicional, onde a massa é obtida por fermentação láctica; a acidificação direta, em que se adiciona ácido láctico ao leite aquecido; e a coagulação enzimática, em que a massa é obtida pela adição de renina. As massas obtidas em cada caso apresentam características diferentes, o que irá influenciar as etapas posteriores do processamento (Fernandes & Martins, 1980).

No processo tradicional, as caseínas precipitam no ponto isoelétrico (pH 4,6), e a massa obtida encontra-se completamente desmineralizada. Segundo Oliveira (1986), para que se possa obter uma fusão adequada do coágulo ácido, é necessário que haja uma recuperação do equilíbrio salino entre o



cálcio e o caseinato, o que pode ser feito através da lavagem da massa com água e posteriormente com leite.

Na coagulação enzimática, a massa formada é constituída de paracaseinato de cálcio, e encontra-se, portanto, altamente mineralizada. Segundo Kosikowski (1978), para que o coágulo enzimático possa fundir adequadamente é necessário que haja uma remoção do cálcio que se encontra ligado às micelas de caseína. O uso de sais emulsificantes pode promover essa remoção, uma vez que esses sais têm a capacidade de seqüestrar o cálcio bivalente, tornando o paracaseinato mais solúvel (Berger *et al.*, 1989).

Quando a massa é obtida pelo processo de acidificação direta a quente do leite, a ação conjunta do calor e do ácido eleva o ponto isoelétrico das caseínas, e a precipitação ocorre em um pH maior que 4,6 (Alais, 1970). Desse modo, forma-se um coágulo com características intermediárias entre o coágulo ácido e o enzimático.

Alguns estudos têm investigado outras possibilidades para a obtenção da massa de requeijão. Gigante (1998) estudou a fabricação de requeijão cremoso a partir de retentados obtidos pela ultrafiltração de leite pré-acidificado, e verificou que os produtos apresentaram ótima aceitação sensorial.

No processo de fabricação de queijos fundidos, o pH da massa no momento da fusão é um fator fundamental, pois determina a consistência do produto final (Fernandes, 1981a). Desta maneira, seja qual for o tipo de processo usado para obter a massa, o pH deve ser corrigido para um valor entre 5,4 e 6,2. Sem essa correção, não é possível obter uma fusão homogênea (Fernandes, 1981a; Berger *et al.*, 1989). O ajuste do pH depende do tipo de queijo que será processado. Assim, se o objetivo é fabricar um queijo processado com corpo firme, o pH deve ser menor que 5,7; se, por outro lado, deseja-se um queijo com consistência macia e untável, o pH deve ser maior que 5,7 (Fernandes, 1981a).

De acordo com Berger *et al.* (1989), outro fator de extrema importância para a consistência e a estabilidade de queijos fundidos, principalmente

quando se usa como matéria-prima misturas de queijos duros, semiduros e/ou macios em diferentes estágios de maturação, é o teor relativo de caseína. Definido como a relação entre nitrogênio caséico e nitrogênio total, o teor relativo de caseína expressa a quantidade de proteína disponível para formar uma estrutura ou rede protéica. Queijos jovens possuem teor relativo de caseína entre 90 e 95%, enquanto em um camembert maturado esse valor é igual a apenas 30%. De modo geral, quanto maior o teor relativo de caseína da matéria-prima, maior a possibilidade de obter um queijo processado com estrutura estável. Na elaboração de queijos em bloco, recomenda-se utilizar combinações de queijo que resultem em um teor relativo de caseína entre 70 e 90%. No caso de queijos pastosos, esse teor pode ser menor que 70%, mas nunca inferior a 50%. Ainda segundo Berger *et al.* (1989), a experiência tem demonstrado que o teor absoluto de caseína intacta no produto final deve ser superior a 12% para que o queijo apresente boa estabilidade.

Além da matéria-prima básica constituída de queijos obtidos por coagulação ácida ou enzimática, outros ingredientes fundamentais para a fabricação de queijos fundidos são água, gordura e sais emulsificantes.

A água exerce um papel essencial na elaboração de queijos fundidos, tanto por auxiliar a transferência de energias térmica e mecânica durante a formação do sol de caseinato como por atuar como solvente e dispersante da mistura. Como a umidade presente no queijo normalmente é insuficiente, existe a necessidade de adicionar água à mistura para dissolver o sal emulsificante e obter uma boa dispersão e emulsificação (Berger *et al.*, 1989).

A quantidade de gordura a ser adicionada depende do teor de gordura que se deseja no extrato seco do produto final e das porcentagens de gordura e sólidos totais da massa inicial (Fernandes, 1981a). Além de realçar o sabor do produto, a gordura exerce um papel importante na sua consistência, tornando-o mais atraente para o consumo e melhorando suas características organolépticas (Valle, 1981).

O tipo e a quantidade de sal emulsificante que será usado no processamento de queijos fundidos depende de uma série de fatores, entre os

quais se pode destacar: pH, grau de maturação e estrutura do queijo usado como matéria-prima; características de textura desejadas no produto final; ingredientes utilizados; equipamento utilizado na etapa de fusão; vida de prateleira e estabilidade microbiológica do produto final; etc. (Zehren & Nusbaum, 1992). Atualmente, três categorias de sais emulsificantes são empregadas extensivamente na fabricação de queijos fundidos: citratos, monofosfatos e polifosfatos (Fernandes, 1981b). Cada grupo confere características específicas ao produto final, e, dependendo da ação desejada, pode-se usá-los isoladamente ou combinados em proporções variadas (Fernandes, 1981b; Berger *et al.*, 1989).

Estudos realizados por Mosquim *et al.* (1992) comprovaram ser tecnicamente viável, também, o uso de bicarbonato de sódio em substituição aos sais fundentes à base de citratos e fosfatos na fabricação de requeijão tradicional. A principal vantagem apontada pelos autores a favor do uso de bicarbonato de sódio é o custo, bastante inferior ao dos citratos e fosfatos.

Outra possibilidade para a fabricação de queijos processados seria adicionar, ao invés de sais fundentes, agentes emulsificantes propriamente ditos ou estabilizantes. Kwak *et al.* (2002) demonstraram a viabilidade da substituição de fosfatos por caseína hidrolisada na fabricação de um queijo processado à base de Cheddar. Schäffer *et al.* (2001), por outro lado, verificaram a possibilidade de fabricar um queijo processado em que os sais emulsificantes foram substituídos por estabilizantes (uma mistura de hidrocolóides), permitindo a obtenção de um produto em que não ocorreu peptização ou cremificação.

Além dos ingredientes fundamentais citados acima (massa, sais emulsificantes, água e gordura), vários outros podem ser incluídos na formulação de queijos processados, com o objetivo de desenvolver propriedades funcionais específicas ou reduzir os custos de produção. Kapoor & Metzger (2004), por exemplo, verificaram que a adição de soro de queijo salgado à formulação de três variedades de queijo processado não afetou negativamente a qualidade desses produtos. Melko & Lucey (2003) estudaram

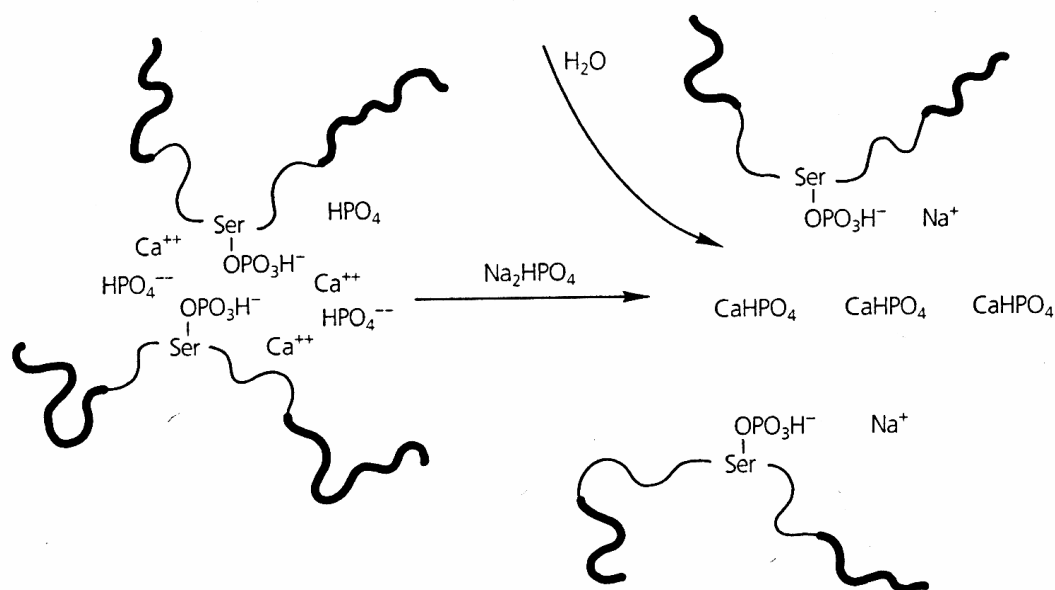
o efeito do uso de diferentes concentrados protéicos de soro com reduzido teor de lactose sobre as propriedades reológicas de um queijo processado à base de Cheddar. Gigante *et al.* (2001) estudaram o efeito da adição de concentrado protéico de soro sobre a firmeza e as propriedades de derretimento de requeijão cremoso fabricado a partir de retentados de ultrafiltração. French *et al.* (2002) avaliaram o efeito da adição de diferentes concentrados de proteínas do leite sobre as características de textura de um queijo processado. Swenson *et al.* (2000) estudaram a influência da adição de vários hidrocolóides sobre as propriedades funcionais de um queijo processado espalhável de baixo teor de gordura, e concluíram que os produtos com hidrocolóides apresentaram, em geral, maiores firmeza e espalhabilidade e menor capacidade de derretimento, quando comparados ao queijo de referência (com maior teor de gordura). Drake *et al.* (1999) verificaram que a adição de lecitina a queijos processados com reduzido teor de gordura provocou melhorias de textura, sem prejuízo da aceitação sensorial.

#### **O PAPEL DO SAL EMULSIFICANTE – PEPTIZAÇÃO E CREMIFICAÇÃO**

A principal característica de um sal emulsificante é a capacidade de solubilizar a caseína, com a conseqüente formação de um sol homogêneo, e essa capacidade aumenta com o seu poder de fixação do cálcio (Meyer, 1973). Outra função importante desempenhada pelos sais emulsificantes é a peptização, isto é, a separação dos grandes agregados hidrofóbicos de caseína em unidades menores durante o processo de aquecimento e agitação da massa. A peptização aumenta a área superficial e a capacidade de retenção de água da proteína (Fernandes, 1981b; Zehen & Nusbaum, 1992).

Os sais emulsificantes não atuam como agentes emulsificantes propriamente ditos – o seu papel é reagir com as proteínas, tornando suas propriedades adequadas para que estas, sim, atuem como emulsificantes da dispersão óleo-água (Kaláb, 1993; Zehren & Nusbaum, 1992). A Figura 1 mostra, de modo simplificado, o mecanismo de atuação dos sais emulsificantes: dissolvido na fase aquosa, o sal rompe as pontes de fosfato de cálcio que existem entre as micelas e submicelas, substituindo o cálcio por

sódio e formando uma estrutura protéica mais aberta e desagregada, e também mais suscetível a ligar um maior volume de água de hidratação em suas porções hidrofílicas (Berger *et al.*, 1989). Mais hidratada, a caseína consegue manter-se dispersa numa suspensão coloidal, expondo seus grupos polares e apolares, o que permite que ela atue como emulsificante na interface água-óleo (Zehren & Nusbaum, 1992). A transformação da rede caseína em uma dispersão coloidal estável é acompanhada por um aumento na viscosidade da massa fundida, e esse aumento da viscosidade é conhecido como cremificação (Guinee *et al.*, 2004). As progressivas dispersão e hidratação da para-caseína contribuem tanto para o processo de emulsificação, através do recobrimento dos glóbulos de gordura dispersos, como para a estabilidade da emulsão, através da imobilização de grandes quantidades de água livre (Guinee *et al.*, 2004).



**Figura 1.** Mecanismo de atuação do sal emulsificante (FONTE: Zehren & Nusbaum, 1992)

De acordo com Lee *et al.* (2003), a reação de cremificação possui caráter essencialmente protéico, ocorrendo independentemente da presença

de gordura. No início do cozimento, as caseínas sofrem dissociação por ação dos sais fundentes, liberando unidades protéicas menores (possivelmente ao nível de submicelas). Essa reação aumenta a hidratação das proteínas, ao mesmo tempo em que aumenta a exposição de seus grupos polares e apolares. Com isso, as interações proteína-proteína aumentam, formando-se uma nova rede protéica, provavelmente similar à que se forma durante a desnaturação de proteínas globulares e a gelificação. Quando a cremificação é muito intensa (por exemplo, no caso de cozimento por tempo muito longo), a re-associação protéica atinge níveis muitos elevados, resultando numa estrutura compacta, que já não é capaz de reter água e gordura adequadamente.

A estabilidade e as características da emulsão dependem do pH, que altera o equilíbrio iônico e a hidratação da caseína. Por esse motivo, alguns sais emulsificantes possuem a função adicional de regular o pH da massa (Berger *et al.*, 1989).

Existem vários estudos sobre os efeitos dos sais emulsificantes na funcionalidade de queijos processados (Taneya *et al.*, 1980; Gupta *et al.*, 1984; Savello *et al.*, 1989; Cavalier-Salou & Cheftel, 1991; Awad *et al.*, 2002). Contudo, muitos dos resultados apresentados são conflitantes, o que pode estar relacionado ao uso de queijos de diferentes tipos, idades e pH, ou ao uso de diferentes condições de processo (equipamento, temperatura e tempo de cozimento).

Na prática, a seleção do tipo de sal emulsificante e da quantidade adequada do mesmo é essencial para obter um queijo com as propriedades funcionais desejadas. No entanto, quando dois ou mais tipos de sal são utilizados, fica complicado chegar a conclusões sobre a ação individual de cada um deles. Além disso, a maneira como cada sal emulsificante interage com a caseína e o fosfato de cálcio, e a razão pela qual cada tipo de sal resulta em queijos com diferentes funcionalidades são fenômenos ainda não totalmente elucidados (Mizuno & Lucey, 2005). O mecanismo de ação dos sais

emulsificantes parece estar relacionado, por exemplo, a fatores como o pH e o teor de umidade (Lee *et al.*, 2004; Dimitreli *et al.*, 2005).

A maior parte dos queijos processados é feita usando sais à base de fosfatos e citratos (Zehen & Nusbaum, 1992). Entre os citratos, o citrato trissódico é o mais interessante do ponto de vista tecnológico (Maurer-Rothmann & Scheurer, 2005). Segundo Mizuno & Lucey (2005), uma das características desse sal é o poder quelante, que resulta na dissolução do fosfato de cálcio coloidal e na dispersão da micela de caseína. Dimitreli *et al.* (2005), estudando queijo processado tipo Gouda, verificaram também que o citrato trissódico apresenta excelente poder tamponante. Shirashoji *et al.* (2006) observaram que concentrações de citrato menores que 0,25% em relação ao extrato seco em queijo processado tipo Cheddar foram insuficientes para promover uma boa emulsificação. Além disso, a concentração do sal afetou a textura e o derretimento desse tipo de queijo.

Entre os fosfatos, os mais utilizados são os ortofosfatos ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ), os polifosfatos de cadeia curta (tripolifosfato pentassódico, pirofosfato tetrassódico) e os polifosfatos de cadeia longa (hexametafosfato de sódio, sal de Graham) (Maurer-Rothmann & Scheurer, 2005). A literatura disponível a respeito da ação individual de cada um deles é escassa e eventualmente conflitante.

Dimitreli *et al.* (2005) mostraram que, para um queijo processado tipo Gouda, o ortofosfato dissódico apresenta bom poder tamponante, mas sua capacidade de peptização depende do pH e da umidade do produto, diminuindo consideravelmente a pH menor que 6,0 e umidade menor que 48%. Mizuno & Lucey (2005), verificaram que, a pH 5,8, o ortofosfato dissódico apresenta pouco efeito sobre a micela de caseína.

De modo geral, os polifosfatos são considerados os melhores agentes peptizantes e cremificantes, por sua excelente capacidade de seqüestrar cátions e dispersar as micelas de caseína (Maurer-Rothmann & Scheurer,

2005). Apesar disso, esses sais apresentam baixo poder tamponante. Dimitreli *et al.* (2005) verificaram que, para um queijo processado com umidade na faixa de 40 a 58%, o tripolifosfato pentassódico foi o sal que apresentou maior coeficiente de peptização, e ao mesmo tempo manteve o pH na faixa 5,5 a 6,1. O pirofosfato tetrassódico, por outro lado, resultou em queijos com pH muito elevado ( $\geq 6,1$ ) e não foi capaz de formar emulsões estáveis quando a umidade foi reduzida a 42,5% ou menos. No mesmo estudo, observou-se que o hexametáfosfato de sódio não promoveu boa emulsificação quando a umidade foi maior que 53% e não apresentou boa capacidade de peptização a  $\text{pH} \leq 5,2$ . Mizuno & Lucey (2005) verificaram que o hexametáfosfato de sódio resultou em boa dispersão das micelas de caseína a pH 5,8, o que comprova que o pH interfere no mecanismo de ação dos polifosfatos.

Mizuno & Lucey (2005) estudaram o efeito de vários sais emulsificantes (citrato trissódico, ortofosfato de sódio, pirofosfato de sódio, hexametáfosfato de sódio) em diferentes concentrações (0-2%) nas propriedades físicas da micela de caseína (solução de proteína a 5%, com pH igual a 5,8). O citrato trissódico apresentou grande capacidade de ligar o cálcio, promovendo a dissolução do fosfato de cálcio coloidal e aumentando a dispersão da micela de caseína. O ortofosfato dissódico mostrou-se o menos efetivo entre os sais testados, e não apresentou qualquer efeito peptizante a baixas concentrações ( $<0,7\%$ ). O uso de pirofosfato tetrassódico resultou em boa dispersão da micela de caseína, mas seu mecanismo de ação foi diferente do citrato: a adição desse sal causou a formação de complexos caseinato/fosfatoCa, resultando em um aumento na repulsão eletrostática entre as moléculas de caseína. Finalmente, o hexametáfosfato de sódio, em concentrações maiores que 0,5%, teve efeito quelante sobre o cálcio ligado à caseína, resultando em dispersão das micelas de caseína. É importante ressaltar que esse estudo, embora contribua para um melhor entendimento do tipo de interação que ocorre entre os sais fundentes e a caseína, não necessariamente reflete o que acontece em queijos processados, uma vez que, nesse produto, vários outros fatores (umidade, pH, aquecimento, agitação) influenciam os mecanismos de peptização e cremificação.



## **PROCESSAMENTO DE QUEIJOS FUNDIDOS**

Segundo Zehen & Nusbaum (1992), a produção de queijos fundidos envolve três etapas: a trituração do(s) queijo(s); a mistura e homogeneização com os outros ingredientes; e o cozimento ou fusão, com aplicação de calor e vácuo. Existem, no mercado, diversos equipamentos para a produção de queijos fundidos, tanto continuamente como em batelada (Berger *et al.*, 1989; Zehen & Nusbaum, 1992).

A temperatura de fusão é um fator muito importante, pois o calor influencia a peptização da caseína e a estrutura do produto final. A cremificação é consideravelmente maior quando a temperatura é aumentada de 70°C para até cerca de 90°C (Fernandes, 1981a). De acordo com Valle (1981), recomenda-se o uso de temperaturas superiores a 75°C, para assegurar a pasteurização do produto.

O tempo necessário para a fusão depende do equipamento utilizado, do tipo de matéria-prima, das propriedades desejadas no produto final e do tipo e quantidade de sal emulsificante usado (Meyer, 1973; Zehen & Nusbaum, 1992). Segundo Fernandes (1981a), a temperatura também influencia o tempo de fusão, uma vez que o tratamento térmico é definido pelo binômio tempo x temperatura.

O tratamento mecânico da massa promove uma mistura eficiente dos ingredientes, o que é fundamental para a obtenção de uma emulsão estável e homogênea, e também acelera o processo de cremificação (Meyer, 1973). De modo geral, a fabricação de queijos fundidos cremosos requer agitação mais intensa (Fernandes, 1981c).

O resfriamento pós-processamento varia conforme o tipo de queijo fundido. Queijos cremosos devem ser resfriados rapidamente para interromper a cremificação da massa e garantir que o produto mantenha a cremosidade ideal (Fernandes, 1981a).

### **I.III. CARACTERÍSTICAS DE QUALIDADE DO REQUEIJÃO CREMOSO**

Os atributos normalmente utilizados para avaliar a qualidade do requeijão cremoso são consistência, textura, cor, sabor e aroma (Fernandes *et al.*, 1985b). Garruti *et al.* (2003) desenvolveram o perfil sensorial de requeijão cremoso e concluíram que os descritores mais importantes para a determinação da qualidade do produto foram: cor, consistência (aparência), formação de fio, aroma de leite, sabor salgado, viscosidade e adesividade.

O requeijão cremoso típico deve apresentar sabor semelhante a creme de leite levemente ácido e salgado, e aroma de leite fresco levemente fermentado (Fernandes & Martins, 1980; Fernandes *et al.*, 1985b; Oliveira, 1986). A utilização de tipos ou quantidades inadequadas de sal emulsificante pode gerar defeitos de sabor, especialmente o desenvolvimento de sabor salino ou amargo (Mayer, 2001; Oliveira, 1986).

A cor é um fator de grande importância para a qualidade do requeijão cremoso. Vários fatores relacionados com as matérias-primas e o processamento podem alterar a cor dos queijos fundidos, que varia de branco a creme. Entre esses fatores, pode-se citar, por exemplo: a variação de cor do queijo natural; o pH; a umidade; o grau de dispersão da gordura; o tipo de sal emulsificante; e variáveis de processo, como tempo e temperatura utilizados (Zehen & Nusbaum, 1992).

A consistência do requeijão cremoso deve ser mole, cremosa e homogênea, com ausência total de grumos. Além disso, o produto deve apresentar considerável espalhabilidade (Fernandes *et al.*, 1985a; Fernandes *et al.*, 1985b). De acordo com Fernandes (1981b), a estrutura da massa do requeijão cremoso não pode ser nem muito longa nem muito curta, de modo que o produto apresente uma certa elasticidade, formando fios ao ser retirado com a faca. Garruti *et al.* (2003) avaliaram sensorialmente marcas comerciais de requeijão cremoso e concluíram que a aceitação dos consumidores foi definida no manuseio do produto, sendo preferidas as amostras mais consistentes e com menor formação de fio.

Assim sendo, pode-se dizer que a textura é provavelmente o parâmetro mais importante para a avaliação da qualidade do requeijão cremoso. Segundo Prentice *et al.* (1993), a textura pode ser definida como o conjunto das propriedades reológicas e a forma como essas propriedades são percebidas pelos sentidos. De acordo com Fox *et al.* (1998), em geral os parâmetros obtidos em testes reológicos apresentam correlação com as características qualitativas de textura, como viscosidade, elasticidade, firmeza, dureza, adesividade, gomosidade, etc.

Como a maioria dos alimentos semi-sólidos, os queijos fundidos em geral são materiais viscoelásticos. As propriedades reológicas desses queijos são função da sua composição, microestrutura, do estado físico-químico de seus componentes e das interações entre os elementos estruturais que o compõe (Fox *et al.*, 1998). A caseína é o principal componente estrutural, e forma uma rede cuja rigidez depende do grau de abertura, da quantidade de água ligada à matriz protéica e da presença de gordura e água livre (Prentice *et al.*, 1993). A contribuição da gordura para as propriedades reológicas depende do seu estado físico e, portanto, da temperatura, uma vez que esta controla a proporção entre os teores de gordura líquida e sólida. A gordura líquida age como um lubrificante (pois ela flui mais facilmente), reduzindo a elasticidade, a dureza e a firmeza do produto (Fox *et al.*, 1998). O terceiro componente mais importante para a textura de queijos é a umidade. A água ligada à caseína atua como um plasticizante, o que aumenta a maciez (Fox *et al.*, 1998).

O corpo e a textura do requeijão cremoso, portanto, dependem de quaisquer fatores que influenciem a composição, o estado físico-químico dos componentes e o tipo de interação entre eles. Entre esses fatores, pode-se citar: características da matéria-prima, pH, tipo e quantidade de sal emulsificante, tempo e temperatura de cozimento, velocidade de agitação e temperatura de resfriamento (Meyer, 1973; Berger *et al.*, 1989; Zehen & Nusbaum, 1992).

Finalmente, outra característica normalmente associada à qualidade de queijos fundidos, em especial os cremosos e os fatiáveis, é a refundibilidade ou capacidade de derretimento, definida por Campos (1981) como a capacidade de o produto derreter quando aquecido. No caso específico do requeijão cremoso, esta é uma propriedade importante e desejável, devido ao hábito brasileiro de utilizá-lo como ingrediente culinário (Gigante, 1998). A capacidade de derretimento é influenciada não apenas pela composição e pelo tipo de ingrediente usado na fabricação, mas também, como comprovaram Glenn *et al.* (2003), por variáveis de processo, como o histórico de tratamento térmico e a deformação a que o produto é submetido durante o processamento.

## **II. ANÁLOGOS DE QUEIJOS**

Os análogos de queijo podem ser definidos como queijos imitação (também chamados substitutos de queijo) obtidos através da mistura de vários ingredientes, usando técnicas similares às utilizadas na fabricação de queijos processados (Bachmann, 2001). Em outras palavras, trata-se de formular um alimento, a partir de ingredientes lácteos e/ou não-lácteos, de modo que o produto final apresente aparência, textura, sabor, aroma e propriedades funcionais semelhantes às do queijo que se deseja imitar. O grande desafio da produção de análogos consiste em desenvolver um produto capaz de combinar esses ingredientes de modo a obter as propriedades funcionais, reológicas e sensoriais desejadas.

O uso de análogos de queijos vem crescendo principalmente devido à redução dos custos de produção, que pode ser atribuída à simplicidade de sua fabricação e à substituição de ingredientes lácteos por produtos vegetais mais baratos (Bachmann, 2001). Outra importante vantagem da tecnologia de análogos é a possibilidade de obtenção de produtos com qualidade constante, sem variações sazonais, e que, adicionalmente, podem ser mais facilmente modificados de modo a apresentar características ou propriedades funcionais

específicas (Bachmann, 2001; Abou El-Nour *et al.*, 1998). Nesse sentido, os análogos encontram um vasto campo de aplicação na fabricação de queijos destinados ao uso como ingredientes. Estes queijos devem possuir propriedades funcionais adequadas aos processos a que são submetidos, como, por exemplo, boa fatiabilidade, boas características de derretimento e/ou cozimento, entre outras (Guinee, 2002).

A tecnologia de análogos permite, ainda, que a produção seja planejada para atender as reais necessidades do mercado, eliminando ou reduzindo significativamente os custos de estocagem e refrigeração (Bachmann, 2001). Todos esses fatores, em conjunto, contribuem para tornar os análogos extremamente atrativos para a indústria de alimentos, e em especial para a indústria láctea.

A aceitação por parte dos consumidores, por outro lado, é fortemente influenciada pelos potenciais benefícios dos análogos, particularmente aqueles relativos a questões nutricionais. Na última década, aumentou consideravelmente a preocupação da população acerca da importância de manter uma dieta adequada (Sandrou & Arvanitoyannis, 2000; Bachmann, 2001). Ao invés de tentar adaptar tecnologias tradicionais para desenvolver produtos com baixo teor de calorias, gorduras saturadas ou colesterol, muitas vezes é mais interessante formular alimentos com ingredientes que ofereçam menos riscos à saúde. É o caso, por exemplo, da substituição da gordura animal por gorduras ou óleos vegetais, com o objetivo de obter produtos isentos de colesterol e ácidos graxos saturados (Lobato-Calleros *et al.*, 1997), e da substituição da gordura por substitutos de gordura, resultando em produtos com menor teor calórico (Lobato-Calleros *et al.*, 1999; Muir *et al.*, 1999). Nesse sentido, os análogos de queijo representam uma excelente oportunidade de obter novos produtos, com textura e características nutricionais iguais ou até mesmo melhores que as do alimento original.

## **II.1. INGREDIENTES E SEUS EFEITOS NAS CARACTERÍSTICAS DO PRODUTO FINAL**

Um queijo processado nada mais é do que uma emulsão óleo em água, em que as proteínas lácteas funcionam como emulsificantes. Assim, pode-se dizer que a matéria-prima básica para a fabricação de análogos de queijos consiste em uma fonte protéica (caseínas, caseinatos, massa de queijo), uma fonte de gordura e água.

### **FONTES PROTÉICAS**

O componente protéico de um análogo de queijo tem a função de estabilizar a emulsão óleo-água pela redução da tensão na interface água-óleo e pelo aumento da viscosidade da fase aquosa. Em tese, somente a fonte protéica – caseínas ou caseinatos – seria suficiente para garantir a estabilidade da emulsão (Ennis & Mulvihill, 1999), mas vários outros agentes emulsificantes podem ser utilizados, como fosfolipídeos, polisorbatos, mono e diglicerídeos, ou mesmo leite em pó desnatado e concentrados protéicos de soro (Bachmann, 2001).

Os caseinatos são a fonte protéica mais amplamente utilizada na fabricação de análogos de queijo (Bachmann, 2001). De acordo com Chen *et al.* (1979), as propriedades reológicas e funcionais de análogos preparados com caseinatos como principal fonte protéica refletem diretamente as características do(s) caseinato(s) utilizado(s). Os caseinatos (especialmente o de sódio) encontram vasto campo de aplicação em queijos processados do tipo espalhável, já que, nesse tipo de produto, sua alta capacidade de ligar água e seu bom poder emulsificante promovem o efeito cremificante desejado (Guinee *et al.*, 2004). O caseinato de cálcio é menos solúvel e tem menor poder emulsificante, uma vez que o cálcio ligado à micela de caseína diminui a afinidade da mesma com a água (Shimp, 1985). De fato, em estudo realizado por Cavalier-Salou & Cheftel (1991), o uso de caseinato de sódio em substituição ao caseinato de cálcio resultou em queijos análogos com maior pH, menor firmeza e maiores graus de emulsificação da gordura e de dissociação da caseína.

Além dos caseinatos, pode-se utilizar, como fonte de proteína, paracaseinatos de cálcio, obtidos por coagulação enzimática, ou caseína obtida por coagulação ácida do leite. O paracaseinato de cálcio e a caseína obtida por coagulação ácida possuem propriedades funcionais bastante diferentes entre si (Bachmann, 2001), e, portanto, conferem características também diferentes ao produto final. Segundo Abou El-Nour *et al.* (1996), a utilização do paracaseinato é mais vantajosa, pois ele confere melhor sabor ao queijo e possui maior estabilidade na estocagem.

Os paracaseinatos comerciais apresentam composição e propriedades de hidratação bastante variáveis, o que influencia consideravelmente as características dos análogos produzidos (Ennis & Mulvihill, 2001; O'Sullivan & Mulvihill, 2001; Ennis & Mulvihill, 1999; Ennis *et al.*, 1998). Assim sendo, freqüentemente utilizam-se misturas de dois ou mais tipos de caseínas e/ou caseinatos (Cavalier-Salou & Cheftel, 1991), de modo a obter uma fonte protéica adequada aos objetivos do processo. De acordo com Euston & Hirst (2000), fontes protéicas contendo caseína agregada ou micelar possuem menor capacidade emulsificante que fontes protéicas contendo proteína desordenada (caseinatos, por exemplo).

Os concentrados protéicos de leite (CPL) obtidos por ultrafiltração também vêm ganhando importância como fonte protéica alternativa na fabricação de análogos de queijo (Bachmann, 2001). Abou El-Nour *et al.* (1996) substituíram 40% de paracaseinato por CPL e obtiveram um análogo de queijo processado com textura e propriedades organolépticas satisfatórias. Em um outro estudo, Abou El-Nour *et al.* (1998) avaliaram o efeito da substituição de 15 a 45% de paracaseinato de cálcio por CPL em pó nas características de um análogo de queijo processado cremoso. O uso de CPL aumentou a firmeza e a resistência ao corte, e a substituição do paracaseinato por até 30% de CPL resultou em produtos com boa aceitação sensorial.

Berger *et al.* (1989) sugeriram a substituição de parte do caseinato ou do CPL por concentrado protéico de soro, como forma de melhorar o sabor de produtos imitação de queijos. Mleko & Foegeding (2000) estudaram a

substituição de parte do paracaseinato de cálcio por isolados protéicos de soro (IPS), e obtiveram análogos de queijo processado mais firmes e com piores propriedades de derretimento à medida que o teor de IPS aumentou (0-10%).

Alguns estudos têm sido realizados também no sentido de substituir o caseinato ou o paracaseinato por proteínas vegetais mais baratas, como isolados protéicos de soja ou amendoim. No entanto, essas proteínas normalmente conferem sabores e odores indesejáveis ao análogo de queijo. Além disso, as proteínas vegetais são bastante diferentes das proteínas do leite em relação à funcionalidade e à estrutura molecular, o que dificulta a obtenção de produtos parecidos com aqueles que se deseja imitar (Bachmann, 2001).

A literatura apresenta, ainda, pesquisas acerca da substituição total ou parcial das fontes protéicas por outras, não-protéicas, que exerçam função semelhante à das proteínas do leite. É o caso, por exemplo, do uso de amidos ou amidos modificados (Bachmann, 2001). Segundo Guinee *et al.* (2004), até o momento, o amido é o mais efetivo substituto de baixo custo para a caseína. Mounsey & O'Riordan (1999) produziram um queijo análogo com várias proporções de amido de milho pré-gelatinizado, e observaram um decréscimo na capacidade de derretimento à medida que o teor de amido aumentou.

#### **FONTES DE GORDURA OU SUBSTITUTOS DE GORDURA**

De maneira geral, a produção de análogos de queijo envolve o uso de fontes de gordura alternativas, diferentes da gordura presente naturalmente no leite, e via de regra mais baratas. As possibilidades incluem tanto o uso de gorduras animais como vegetais, especialmente desenvolvidas para conferir as propriedades funcionais desejadas. Porém, com a crescente preocupação da opinião pública em relação aos riscos do alto consumo de colesterol, as últimas têm se tornado mais atrativas (Bachmann, 2001).

Vários procedimentos para a fabricação de análogos de queijo usando óleos vegetais como os de soja, amendoim, palma, canola, algodão, coco, girassol e milho têm sido relatados (Lobato-Calleros *et al.*, 2003; Lobato-



Calleros *et al.*, 2002; Bachmann, 2001; Kaminarides & Stachtiaris, 2000; Yu & Hammond, 2000; Berger *et al.*, 1989; Shaw, 1984).

Chen *et al.* (1979) avaliaram o efeito da utilização de óleo de amendoim, gordura vegetal hidrogenada e manteiga na textura e nas propriedades de derretimento de análogos de queijo. O uso de óleo de amendoim resultou em análogos mais macios e com melhor derretimento, enquanto o uso de gordura vegetal hidrogenada resultou em queijos mais duros, com características mais parecidas às do produto fabricado com manteiga.

Lobato-Calleros *et al.* (1997) utilizaram misturas de diferentes tipos de gordura na fabricação de análogos de queijos, e observaram que a textura final foi uma média da contribuição de cada tipo de gordura individualmente.

Lobato-Calleros *et al.* (1998) estudaram o efeito de diferentes tipos de gordura – *butter oil*, óleo de soja, gordura hidrogenada de soja e misturas destes – nas propriedades reológicas e na microestrutura de análogos de queijo, e verificaram que a textura foi afetada tanto pela quantidade como pelas características da gordura utilizada. Além disso, a morfologia, o tamanho e a distribuição dos glóbulos de gordura variaram com o tipo de gordura utilizada.

Budiman *et al.* (2000) estudaram o efeito da substituição da gordura do leite por óleo vegetal sobre as propriedades reológicas de análogos de queijo. Os autores concluíram que as amostras produzidas com óleo vegetal apresentaram textura mais macia e menos elástica, o que foi atribuído ao fato do óleo vegetal ser totalmente líquido à temperatura ambiente, enquanto, nas mesmas condições, cerca de 15% da gordura do leite encontra-se na forma sólida.

Segundo Berger *et al.* (1989), as gorduras vegetais em conformidade com os padrões legais não conferem qualquer *off-flavor* ao produto final, embora também não contribuam positivamente para o sabor, como ocorre com a gordura do leite.

Cavalcante *et al.* (1992) estudaram o efeito da substituição parcial da gordura do leite por gordura vegetal hidrogenada, nos níveis 0, 20, 40 e 60%, sobre a qualidade sensorial de requeijão tradicional. O estudo demonstrou que o sabor do produto contendo apenas gordura láctea foi melhor que o dos produtos contendo gordura vegetal, mas que níveis de substituição até 40% permitem obter um requeijão com boa aceitação sensorial em relação ao sabor.

A escolha da gordura vegetal deve levar em consideração, além de suas propriedades funcionais e nutricionais, fatores como disponibilidade, custo e resistência à oxidação (Berger *et al.*, 1989).

Ainda com o objetivo de satisfazer os anseios do mercado consumidor, cada vez mais preocupado com a saúde, muitos estudos têm sido realizados em relação ao uso de substitutos ou imitadores de gordura e à fabricação de análogos de queijo com baixos teores de gordura e/ou calorias. De acordo com Sandrou & Arvanitoyannis (2000), existem basicamente dois tipos de substitutos de gordura que podem ser usados em alimentos:

- os substitutos de gordura propriamente ditos, que são compostos à base de lipídios, mas não são metabolizados ou absorvidos pelo organismo; e
- os imitadores de gordura, que são carboidratos ou proteínas capazes de conferir aos produtos textura e propriedades funcionais semelhantes às da gordura.

Lobato-Calleros *et al.* (1999) estudaram a microestrutura e as características de textura de análogos de queijo produzidos com diferentes proporções de imitadores de gordura comerciais à base de pectina e concentrado protéico de soro (Slendid 200® e Dairy-lo®). Os análogos fabricados com concentrado protéico de soro apresentaram menores valores de dureza e firmeza que aqueles produzidos com o imitador à base de pectina. Para algumas formulações, foram obtidos produtos bastante semelhantes ao tradicional.

Muir *et al.* (1999) e Tamime *et al.* (1999) avaliaram os efeitos da substituição da gordura do leite por amido ou proteína do soro microparticulada sobre o sabor e as propriedades reológicas de um análogo de queijo processado do tipo espalhável. Os estudos mostraram que o sabor dos análogos produzidos com gordura do leite anidra foi bastante diferente daqueles fabricados com substitutos de gordura, e que o uso dos imitadores de gordura influenciou os parâmetros de textura, em especial a coesividade (gordura de leite anidra > proteína de soro microparticulada > amido modificado).

### **SAIS EMULSIFICANTES**

Os sais emulsificantes são largamente empregados na produção de análogos de queijo, com o objetivo de seqüestrar o cálcio, regular o pH e promover a dissociação, solubilização e dispersão da caseína (Bachmann, 2001). Assim como ocorre com os queijos fundidos, o tipo e a concentração do sal emulsificante influenciam fortemente as reações de peptização e cremificação e, portanto, as características do produto final.

Cavalier-Salou & Cheftel (1991) investigaram o efeito de diferentes tipos de sais emulsificantes (citrato trissódico, fosfato dissódico, pirofosfato tetrassódico, tripolifosfato pentassódico, polifosfato de sódio) no pH, textura, derretimento, grau de emulsificação da gordura, grau de dissociação da caseína e teor de cálcio solúvel de análogos de queijo processado fabricados a partir de caseinato de cálcio e gordura de leite anidra. Os efeitos observados nos diferentes parâmetros foram dependentes da concentração e do tipo de sal utilizado. A firmeza dos queijos, por exemplo, diminuiu com o aumento da concentração de sal emulsificante (0,5 – 3,0%), e variou com o tipo de sal utilizado (citrato de sódio < fosfato ácido dissódico < polifosfato de sódio). O uso de citrato de sódio (> 1%) ou fosfato ácido dissódico (> 2%) aumentou a capacidade de derretimento dos queijos, provavelmente devido ao aumento do pH, maciez e grau de dissociação da caseína e ao menor grau de emulsificação da gordura conferidos por esses sais.

Ennis *et al.* (1998) estudaram as características de hidratação de diferentes paracaseinatos comerciais, e verificaram que as propriedades de hidratação foram altamente dependentes da quantidade utilizada de sal emulsificante. Ennis *et al.* (2000) avaliaram o efeito do uso de diferentes tipos de sais emulsificantes nas características de hidratação de paracaseinatos de cálcio comerciais. Os autores concluíram que a substituição de sais de sódio por sais de amônio diminuiu significativamente a capacidade de hidratação da proteína, mas a substituição do sal de sódio por um sal de potássio não alterou as propriedades de hidratação.

Lee & Klostermeyer (2001) investigaram o efeito do pH nas propriedades reológicas de análogos de queijo cremoso com reduzido teor de gordura. O pH, na faixa de 5,0 a 6,0, foi ajustado pelo uso de dois diferentes sais emulsificantes comerciais. A consistência dos produtos obtidos aumentou com a redução do pH.

#### **OUTROS INGREDIENTES**

Além da gordura e da proteína, vários outros ingredientes podem ser utilizados no processamento de análogos, como sais emulsificantes, fibras alimentares, aromatizantes, saborizantes, gomas, hidrocolóides, vitaminas, minerais, etc. (Bachmann, 2001), com o objetivo de reduzir custos, desenvolver sabor ou textura específicos ou aumentar a vida útil.

Ácidos orgânicos (como o cítrico, acético, láctico, fosfórico ou combinações destes) também podem ser usados em análogos de queijo, com a finalidade de ajustar o pH na faixa entre 4,7 e 6,0, preferencialmente entre 5,1 e 5,7, para promover sabor adequado (Bachmann, 2001).

#### **II.II. PROCESSAMENTO DE ANÁLOGOS DE QUEIJOS**

Os métodos de fabricação de análogos de queijo apresentam inúmeras variações, mas, de maneira geral, os mesmos equipamentos usados no processamento de queijos fundidos podem ser utilizados (Shaw, 1984). Um procedimento básico para a obtenção dos análogos consiste das seguintes

etapas: 1) aquecimento da gordura até cerca de 70°C; 2) adição do sal estabilizante e da água, sob rápida agitação; 3) adição lenta da proteína; 4) adição de sal, ácidos e aromatizantes. Esse modelo de processamento pode sofrer modificações, dependendo do tipo de queijo que se deseja imitar (Shaw, 1985). O uso de extrusores é também bastante difundido para a fabricação de análogos de queijo (Bachmann, 2001), principalmente quando se deseja obter produtos com estrutura orientada, como análogos de mussarela.

A escolha do tipo de equipamento, assim como modificações nas proporções dos ingredientes e ajustes nos parâmetros de processo (tempo e temperatura de aquecimento, velocidade de agitação, etc.), influenciam as características do produto final, o que permite criar uma ampla variedade de produtos com diferentes propriedades funcionais, como análogos com boa fatiabilidade ou com boas características de derretimento (Shaw, 1985; Bachmann, 2001).

Pereira *et al.* (2001) e Pereira *et al.* (2002) investigaram o efeito da variação do teor de umidade e da velocidade de mistura nas características reológicas e sensoriais de diferentes análogos de queijos processados. Os autores concluíram que a variação de umidade (53-58%) resultou em diferenças de textura, mas a variação da velocidade de mistura (100-155 rpm) não influenciou os parâmetros reológicos e sensoriais.

### III. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOU EL-NOUR, A.; SCHEURER, G.J.; BUCHHEIM, W. Use of rennet casein and milk protein concentrate in the production of spread-type processed cheese analogue. **Milchwissenschaft**, v.53, n.12, p.686-690, 1998.
- ABOU EL-NOUR, A.; SCHEURER, G.J.; OMAR, M.M.; BUCHHEIM, W. Physicochemical and rheological properties of block-type processed cheese analogue made from rennet casein and total milk protein. **Milchwissenschaft**, v.51, p.684-687, 1996.
- ALAIS, C. **Ciencia de la leche**: principio e tecnica lechera. Barcelona: Compañia Comercial e Editorial Continental, 1970. 539p.
- AWAD. R.A.; ABDEL-HAMID, L.B.; EL-SHRABRAWY, S.A.; SINGH, R.K. Texture and microstructure of block type processed cheese with formulated emulsifying salt mixture. **Lebensmittel Wissenschaft Technology**, v.35, p.54-61, 2002.
- BACHMANN, H. Cheese analogues: a review. **International Dairy Journal**, v.11, p.505-515, 2001.
- BERGER, W.; KLOSTERMEYER, H.; MERKENICH, K.; UHLMANN, G. **Processed cheese manufacture**: a JOHA Guide. Ladenburg: BK Ladenburg, 1989. 238p.
- BUDIMAN, M.; STROSHINE, R.L.; CAMPANELLA, O.H. Stress relaxation and low field proton magnetic resonance studies of cheese analog. **Journal of Texture Studies**, v.31, p.477-498, 2000.
- CAMPOS, S.D.S. Reologia de requeijão e outros queijos fundidos. In: MARTINS, J.F.P.; FERNANDES, A.G. (Ed.) **Processamento de requeijão cremoso e outros queijos fundidos**. Campinas: Instituto de Tecnologia de Alimentos, 1981. Cap. 11, p.XI1-XI8.
- CAVALCANTE, A.B.D.; PINHEIRO, A.J.R.; MOSQUIM, M.C.A.V. Requeijão: Uso de gordura vegetal como substituto parcial da gordura do leite na fabricação do requeijão tradicional. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, v.47, n.279-281, p.62-65, 1992.
- CAVALIER-SALOU, C.; CHEFTEL, J.C. Emulsifying salts influence on characteristics of cheese analogs from calcium caseinate. **Journal of Food Science**, v.56, p.1542-1547, 1991.
- CHEN, S.L.; WAN, P.J.; LUSAS, E.W.; RHEE, K.C. Utilization of peanut protein and oil in cheese analogs. **Food Technology**, v.33, p.88-93, 1979.

- CUNHA, C.R.; ALCÂNTARA, P.L.; VIOTTO, W.H. **Caracterização reológica de requeijões cremosos e análogos comercializados na região de Campinas, SP.** Trabalho apresentado no 6º. Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos, Campinas, 2005. Não publicado.
- CUNHA, C.R.; MAMEDE, P.L.; VIOTTO, W.H. **Cor, composição e aceitação sensorial de requeijões cremosos e análogos comercializados na região de Campinas, SP.** Trabalho apresentado no 6º. Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos, Campinas, 2005. Não publicado.
- DIMITRELI, G.; THOMAREIS, A.S.; SMITH, P.G. Effect of emulsifying salts on casein peptization and apparent viscosity of processed cheese. **International Journal of Food Engineering**, v.1, n.4, p.1-15, 2005.
- DRAKE, M.A.; TRUONG, V.D.; DAUBERT, C.R. Rheological and sensory properties of reduced-fat processed cheeses containing lecithin. **Journal of Food Science**, v.64, n.4, p.744-747, 1999.
- EMBRAPA GADO DE LEITE. **Produção brasileira de queijo.** Disponível em: <http://www.cnpqi.embrapa.br/producao/04industria/tabela04.24.php>. Acesso em 5 jun. 2006.
- ENNIS, M.P.; MULVIHILL, D.M. Rennet caseins manufactured from seasonal milks: composition, hydration behavior and functional performance in pilot-scale manufacture of mozzarella cheese analogs. **International Journal of Dairy Technology**, v.54, n.1, p.23-28, 2001.
- ENNIS, M.P.; MULVIHILL, D.M. Compositional characteristics of rennet caseins and hydration characteristics of the caseins in a model system as indicators of performance in Mozzarella cheese analogue manufacture. **Food Hydrocolloids**, v.13, p.325-337, 1999.
- ENNIS, M.P.; O'DOWD, J.J.; THORNTON, A.; MULVIHILL, D.M. The effect of varying the calcium-sequestering salt cation on the hydration behaviour of rennet caseins in a simple model system. **International Journal of Dairy Technology**, v.53, n.2, p.41-44, 2000.

- ENNIS, M.P.; O'SULLIVAN, M.M.; MULVIHILL, D.M. The hydration behavior of rennet caseins in calcium chelating salt solution as determined using a rheological approach. **Food Hydrocolloids**, v.12, p.451-457, 1998.
- EUSTON, S.R.; HIRST, R.L. The emulsifying properties of commercial milk protein products in simple oil-in-water emulsions and in a model food system. **Journal of Food Science**, v.65, n.6, p.934-940, 2000.
- FERNANDES, A.G. Parâmetros fundamentais para o processamento de queijo fundido. In: MARTINS, J.F.P.; FERNANDES, A.G. (Ed.) **Processamento de requeijão cremoso e outros queijos fundidos**. Campinas: Instituto de Tecnologia de Alimentos, 1981a. Cap. 5, p.V1-V11.
- FERNANDES, A.G. Sais emulsificantes. In: MARTINS, J.F.P.; FERNANDES, A.G. (Ed.) **Processamento de requeijão cremoso e outros queijos fundidos**. Campinas: Instituto de Tecnologia de Alimentos, 1981b. Cap. 4, p.IV1-IV7.
- FERNANDES, A.G. Variação nos principais parâmetros de processamento de acordo com o tipo de queijo fundido. In: MARTINS, J.F.P.; FERNANDES, A.G. (Ed.) **Processamento de requeijão cremoso e outros queijos fundidos**. Campinas: Instituto de Tecnologia de Alimentos, 1981c. Cap. 6, p.VI1-VI4.
- FERNANDES, A.G.; MARTINS, J.F.P. Fabricação de requeijão cremoso a partir de massa obtida por precipitação ácida a quente de leite de búfala e de vaca. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, v.35, n.212, p.7-13, 1980.
- FERNANDES, A.G.; VALLE, J.L.E.; CAMPOS, S.D.S.; MORI, E.E.M. Formulação de sais emulsificantes para a elaboração de requeijão cremoso e outros tipos de queijos fundidos. Parte I. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, v.40, n.237, p.27-39, 1985a.
- FERNANDES, A.G.; VALLE, J.L.E.; CAMPOS, S.D.S.; MORI, E.E.M. Formulação de sais emulsificantes para a elaboração de requeijão cremoso e outros tipos de queijos fundidos. Parte II. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, v.40, n.238, p.27-39, 1985b.
- FOX, P.F.; GUINEE, T.P.; COGAN, T.M.; McSWEENEY, P.L.H. Cheese Rheology and Texture. In: FOX, P.F.; GUINEE, T.P.; COGAN, T.M.; McSWEENEY, P.L.H. **Fundamentals of Cheese Science**. Gaithersburg: Aspen, 1998. Cap.13, p.305-340.



- FRENCH, S.J.; LEE, K.M.; DECASTRO, M.; HARPER, W.J. Effects of different protein concentrates and emulsifying salt conditions on the characteristics of a processed cheese product. **Milchwissenschaft**, v.57, n.2, p.79-83, 2002.
- GARRUTI, D.S.; BRITO, E.S.; BRANDÃO, T.M.; UCHÔA, P.; SILVA, M.A.A.P. Desenvolvimento do perfil sensorial e aceitação de requeijão cremoso. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.23, n.3, p.434-440, 2003.
- GIGANTE, M.L. **Requeijão cremoso obtido por ultrafiltração de leite pré-acidificado adicionado de concentrado protéico de soro**. Campinas, 1998. 122p. Tese (Doutor em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- GIGANTE, M.L.; ANTUNES, A.J.; PETENATE, A.J.; ROIG, S.M. Firmness and melting properties of Requeijão cheese. **Milchwissenschaft**, v.56, n.10, p.560-562, 2001.
- GLENN, T.A.; DAUBERT, C.R.; FARKAS, B.E.; STEFANSKI, L.A. A statistical analysis of creaming variables impacting process cheese melt quality. **Journal of Food Quality**, v.26, n.4, p.299-321, 2003.
- GUINEE, T.P. The functionality of cheese as an ingredient: a review. **The Australian Journal of Dairy Technology**, v.57, n.2, p.79-91, 2002.
- GUINEE, T.P.; CARIC, M.; KALÁB, M. Pasteurized processed cheese and substitute/imitation cheese products. In: FOX, P.F.; McSWEENEY, P.L.H.; COGAN, T.M.; GUINEE, T.P. (Eds.) **Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology Volume 2: Major cheese groups. 3<sup>rd</sup> Ed.** London: Elsevier Ltd., 2004. p.349-394.
- GUPTA, S.K.; KARAHADIAN, C.; LINDSAY, R.C. Effect of emulsifier salts on textural and flavor properties of processed cheeses. **Journal of Dairy Science**, v.67, p.764-778, 1984.
- KALÁB, M. Practical aspects of electron microscopy in dairy research. **Food Structure**, v.12, p.95-114, 1993.
- KAMINARIDES, S.; STACHTIARIS, S. Production of processed cheese using kasseri cheese and processed cheese analogues incorporating whey protein concentrate and soybean oil. **International Journal of Dairy Technology**, v.53, n.2, p.69-74, 2000.

- KAPOOR, R.; METZGER, L.E. Evaluation of salt whey as an ingredient in processed cheese. **Journal of Dairy Science**, v.87, p.1143-1150, 2004.
- KOSIKOWSKI, F.V. **Cheese and fermented milk foods**. 2.ed. New York: Kosikowski F.V. and Associates, Brooktondale, 1978. Chap.17: Process cheese and related types, p.290-303.
- KWAK, H.S.; CHOI, S.S.; AHN, J.; LEE, S.W. Casein hydrolysate fractions act as emulsifiers in process cheese. **Journal of Food Science**, v.67, n.2, p.821-825, 2002.
- LEE, S.K.; ANEMA, S.; KLOSTERMEYER, H. The influence of moisture content on the rheological properties of processed cheese spreads., **International Journal of Food Science and Technology**, v.39, p.763-771, 2004.
- LEE, S.K.; BUWALDA, R.J.; EUSTON, S.R.; FOEGEDING, E.A.; MCKENNA, A.B. Changes in the rheology and microstructure of processed cheese during cooking. **Lebensm.-Wiss. u.-Technol.**, v.36, p.339-345, 2003.
- LEE, S.K.; KLOSTERMEYER, H. The effect of pH on the rheological properties of reduced-fat model processed cheese spreads. **Lebensm.-Wiss. u.-Technol.**, v.34, p.288-292, 2001.
- LOBATO-CALLEROS, C.; VELÁZQUEZ-VARELA, J.; SÁNCHEZ-GARCÍA, J.; VERNON-CARTER, E.J. Dynamic rheology of Mexican Manchego cheese-like products containing canola oil and emulsifier blends. **Food Research International**, v.36, p.81-90, 2003.
- LOBATO-CALLEROS, C.; RAMÍREZ-SANTIAGO, C.; OSORIO-SANTIAGO, V.J.; VERNON-CARTER, E.J.; HORNELAS-URIBE, Y. Microstructure and texture of Manchego cheese-like products made with canola oil, lipophilic and hydrophilic emulsifiers. **Journal of Texture Studies**, v.33, p.165-182, 2002.
- LOBATO-CALLEROS, C.; VERNON-CARTER, E.J.; HORNELAS-URIBE, Y. Microstructure and texture of cheese analogs containing different types of fat. **Journal of Texture Studies**, v.29, p.569-586, 1998.
- LOBATO-CALLEROS, C.; VERNON-CARTER, E.J.; SANCHEZ-GARCIA, J.; GARCIA-GALINDO, H.S. Textural characteristics of cheese analogs incorporating fat replacers. **Journal of Texture Studies**, v.30, n.5, p.533-548, 1999.

- LOBATO-CALLEROS, C.; VERNON-CARTER, E.J.; GUERRERO-LEGARRETA, I.; SORIANO-SANTOS, J.; ESCALONA-BEUNDIA, H. Use of fat blends in cheese analogs: influence on sensory and instrumental textural characteristics. **Journal of Texture Studies**, v.28, p.619-632, 1997.
- MAURER-ROTHMANN, A.; SCHEURER, G. **Stabilization of Milk Protein Systems – A JOHA Guide**. Ludwigshafen: BK Giulini GmbH, 2005. 50p.
- MAYER, H.K. Bitterness in processed cheese caused by an overdose of a specific emulsifying agent? **International Dairy Journal**, v.11, p.533-542, 2001.
- MEYER, A. **Process cheese manufacture**. London: Food Trade Press, 1973. 360p.
- MINISTÉRIO DO ESTADO DA AGRICULTURA E DO ABASTECIMENTO. Aprova o Regulamento Técnico para Fixação de Identidade e Qualidade de Queijo Processado ou Fundido, Processado Pasteurizado e Processado ou Fundido U.H.T. (UAT). Portaria no. 356, de 04 de setembro de 1997. Disponível em: <http://www.agricultura.org.br>. Acesso em: 15 jun. 2003.
- MINISTÉRIO DO ESTADO DA AGRICULTURA E DO ABASTECIMENTO. Aprova o Regulamento Técnico para Fixação de Identidade e Qualidade do Requeijão ou Requesón. Portaria no. 359, de 04 de setembro de 1997. Disponível em: <http://www.agricultura.org.br>. Acesso em: 15 jun. 2003.
- MIZUNO, R.; LUCEY, J.A. Effects of emulsifying salts on the turbidity and calcium-phosphate-protein interactions in casein micelles. **Journal of Dairy Science**, v.88, p.3070-3078, 2005.
- MLEKO, S.; FOEGEDING, E.A. Physical properties of rennet casein gels and processed cheese analogs containing whey proteins. **Milchwissenschaft**, v.55, n.9, p.513-516, 2000.
- MOSQUIM, M.C.A.V.; CAVALCANTE, A.B.D.; PINHEIRO, A.J.R. Requeijão: Efeito do bicarbonato de sódio e da relação proteína/gordura na elaboração e na qualidade do requeijão tradicional. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, v.47, n.279-281, p.58-62, 1992.
- MOUNSEY, J.S.; O'RIORDAN, E.D. Empirical and dynamic rheological data correlation to characterize melt characteristics of imitation cheese. **Journal of Food Science**, v.64, p.701-703, 1999.

- MUIR, D.D.; TAMIME, A.Y.; SHENANA, M.E.; DAWOOD, A.H. Processed cheese analogues incorporating fat-substitutes. 1. Composition, microbiological quality and flavor changes during storage at 5°C. **Lebensm.-Wiss. u.-Technol.**, v.32, p.41-49, 1999.
- OLIVEIRA, J.S. **Queijo: Fundamentos Tecnológicos**. Campinas: Ícone, 1986. 146p.
- O'SULLIVAN, M.M.; MULVIHILL, D.M. Influence of some physico-chemical characteristics of commercial rennet caseins on the performance of the casein in Mozzarella cheese analogue manufacture. **International Dairy Journal**, v.11, p.153-163, 2001.
- PEREIRA, R.B.; BENNET, R.J.; HEMAR, Y.; CAMPANELLA, O.H. Rheological and microstructural characteristics of model processed cheese analogues. **Journal of Texture Studies**, v.32, n.5-6, p.349-373, 2001.
- PEREIRA, R.B.; BENNET, R.J.; McMATH, K.L.; LUCKMAN, M.S. In-hand sensory evaluation of textural characteristics in model processed cheese analogues. **Journal of Texture Studies**, v.33, n.4, p.255-268, 2002.
- PRENTICE, J.H.; LANGLEY, K.R.; MARSHALL, R.J. Cheese Rheology. In: FOX, P.F. (Ed.) **Cheese: Chemistry, physics and microbiology**. London: Chapman&Hall, 1993. Vol.1, cap.8, p.303-340.
- SANDROU, D.K.; ARVANITOYANNIS, I.S. Low-fat/calorie foods: current state and perspectives. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.40, n.5, p.427-447, 2000.
- SAVELLO, P.A.; ERNSTROM, C.A.; KALÁB, M. Microstructure and meltability of model processed cheese made with rennet and acid casein. **Journal of Dairy Science**, v.72, p.1-11, 1989.
- SCHÄFFER, B.; SZAKÁLY, S.; LÖRINCZY, D.; SCHÄFFER, B. Processed cheeses made with and without peptization: submicroscopic structure and thermodynamic characteristics. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.64, n.2, p.671-679, 2001.
- SHAW, M. Cheese substitutes: threat or opportunity? **Journal of the Society of Dairy Technology**, v.37, p.27-31, 1984.
- SHIMP, L.A. Process cheese principles. **Food Technology**, v.39, n.5, p.63-70, 1985.

- SHIRASHOJI, N.; JAEGGI, J.J.; LUCEY, J.A. Effect of trisodium citrate concentration and cooking time on the physicochemical properties of pasteurized process cheese. **Journal of Dairy Science**, v.89, p.15-28, 2006.
- SWENSON, B.J.; WENDORFF, W.L.; LINDSAY, R.C. Effects of ingredients on the functionality of fat-free process cheese spreads. **Journal of Food Science**, v.65, n.5, p.822-825, 2000.
- TAMIME, A.Y.; MUIR, D.D.; SHENANA, M.E.; KALAB, M.; DAWOOD, A.H. Processed cheese analogues incorporating fat-substitutes. 2. Rheology, sensory perception of texture and microstructure. **Lebensm.-Wiss. u.-Technol.**, v.32, p.50-59, 1999.
- TANEYA, S.; KIMURA, T.; IZUTSU, T.; BUCHHEIM, W. The submicroscopic structure of processed cheese with different melting properties. **Milchwissenschaft**, v.35, p.479-481, 1980.
- VALLE, J.L.E. Qualidade físico-química da matéria-prima e do produto acabado. In: MARTINS, J.F.P.; FERNANDES, A.G. (Ed.) **Processamento de requeijão cremoso e outros queijos fundidos**. Campinas: Instituto de Tecnologia de Alimentos, 1981. Cap. 2, p.1-5.
- YU, L.; HAMMOND, E.G. Production and characterization of a Swiss cheese-like product from modified vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v.77, n.9, p.917-924, 2000.
- ZEHREN, V.L.; NUSBAUM, D.D. **Process cheese**. Madison: Cheese Reporter Publishing Company, 1992. 363p.



**CAPÍTULO I**

**ACEITAÇÃO SENSORIAL E CARACTERÍSTICAS REOLÓGICAS E  
FUNCIONAIS DE REQUEIJÕES CREMOSOS E ANÁLOGOS DE REQUEIJÃO  
CREMOSO COMERCIALIZADOS NA CIDADE DE CAMPINAS, SP**

*Este trabalho será submetido à publicação na revista "Ciência e Tecnologia de  
Alimentos"*

## RESUMO

*Nos últimos anos, com o objetivo de reduzir custos, a indústria tem optado por comercializar as chamadas "especialidades lácteas", produtos análogos ao requeijão cremoso, porém com menor proporção de sólidos lácteos, que são substituídos por hidrocolóides e/ou outros ingredientes de origem vegetal. As "especialidades lácteas" já ocupam boa parte do mercado antes dominado pelo requeijão cremoso, embora não exista, até o momento, legislação que regulamente a produção de análogos de queijo no Brasil. Levando em consideração o aumento crescente da oferta de análogos de requeijão cremoso no mercado brasileiro, o objetivo deste trabalho foi traçar um perfil dos requeijões cremosos e "especialidades lácteas" comercializados na cidade de Campinas, SP. Quatro marcas de requeijão cremoso e seis marcas de "especialidade láctea" foram avaliadas quanto à composição química, microestrutura, tamanho de partículas, características reológicas, derretimento, cor, perfil de textura e aceitação sensorial. As amostras avaliadas apresentaram grande variabilidade em relação aos parâmetros estudados. Além disso, os análogos apresentaram características bastante diferentes das de um requeijão cremoso tradicional. Em geral, os análogos apresentaram menores teores de gordura, proteína e caseína e maior teor de umidade que os produtos tradicionais. Devido à adição de hidrocolóides, as "especialidades lácteas" apresentaram comportamento viscoelástico típico de géis fracos, enquanto os requeijões cremosos se comportaram como soluções concentradas. A adição de hidrocolóides também influenciou negativamente a capacidade de derretimento dos análogos. Em relação à textura, os análogos apresentaram menor firmeza que os requeijões, o que teve relação com as diferenças de composição entre as amostras. Os parâmetros de cor foram influenciados principalmente pela adição de gordura vegetal e pelo grau de emulsificação da gordura. Os requeijões cremosos apresentaram melhor aceitação sensorial que as "especialidades lácteas", devido principalmente ao sabor e à textura.*

Palavras-chave: requeijão cremoso, análogo de queijo, composição química, reologia, derretimento, aceitação sensorial



## ABSTRACT

*In recent years, with the aim of reducing costs, the dairy industry has opted for commercializing the so-called 'lacteal specialties'. These are products analogues to 'requeijão cremoso' cheese, but with less proportion of dairy solids, which are substituted by hydrocolloids and/or other vegetable ingredients. The 'lacteal specialties' already occupy a good part of the market previously dominated by 'requeijão cremoso' cheese, although, to the moment, there is no regulation about the production of cheese analogues in Brazil. Taking the increasing availability of 'requeijão cremoso' cheese analogues in the brazilian market, the objective of this work was to trace a profile of the 'requeijão cremoso' cheeses and 'lacteal specialties' commercialized in Campinas, SP. Four samples of 'requeijão cremoso' and six samples of 'lacteal specialty' were analyzed for chemical composition, microstructure, particle size, rheological characteristics, melting, colour, texture profile and sensory acceptance. The samples presented a large variability with respect to the studied parameters. Moreover, the analogues presented characteristics very different from those of a traditional 'requeijão cremoso' cheese. In general, the analogues presented lower levels of fat, protein and casein and higher level of moisture than traditional 'requeijão cremoso'. Due to the inclusion of hydrocolloids, the 'lacteal specialties' presented weak gel viscoelastic behaviour, while the 'requeijão cremoso' cheeses behaved like concentrated solutions. The addition hydrocolloids also influenced negatively the melting capacity of the analogues. With respect to texture, the analogues presented higher firmness than 'requeijão cremoso' cheeses, which was due to differences in composition among the samples. Colour parameters were influenced mainly by the addition of vegetable fat and by the degree of fat emulsification. The 'requeijão cremoso' cheeses presented better sensory acceptance than the 'lacteal specialties', which was due to their flavour and texture.*

Key-words: "requeijão cremoso", cheese analogue, chemical composition, rheology, melting, sensory acceptance.

## 1. INTRODUÇÃO

O requeijão cremoso é um queijo processado tipicamente brasileiro, de origem artesanal (Oliveira, 1986), que apresenta um consumo expressivo no mercado nacional. Em 2004, sua produção correspondia a 7% da produção total de queijos, representando um volume de 30.900 toneladas comercializadas (Embrapa Gado de Leite, 2006).

A legislação brasileira define o requeijão como o produto obtido pela fusão da massa coalhada, cozida ou não, dessorada e lavada, obtida por coagulação ácida e/ou enzimática do leite, opcionalmente adicionada de creme de leite e/ou manteiga e/ou gordura anidra de leite ou *butter oil*. O produto pode estar adicionado de condimentos, especiarias e/ou outras substâncias alimentícias, porém a denominação requeijão está reservada ao produto no qual a base láctea não contenha gordura e/ou proteína de origem não láctea. No caso do requeijão cremoso, são considerados ingredientes obrigatórios: leite ou leite reconstituído, creme e/ou manteiga e/ou gordura anidra de leite ou *butter oil*; e ingredientes opcionais: coalho, coagulantes apropriados, creme, manteiga, gordura anidra de leite ou *butter oil*, sólido de origem láctea, leite em pó, caseína, caseinatos, cloreto de sódio, cloreto de cálcio, fermentos lácteos ou cultivos específicos, condimentos, especiarias ou outras substâncias alimentícias (Ministério do Estado da Agricultura e do Abastecimento, 1997).

Nos últimos anos, com o objetivo principal de reduzir custos, a indústria tem optado por comercializar as chamadas "especialidades lácteas", que são produtos similares ou análogos ao requeijão cremoso, porém com menor proporção de sólidos lácteos, os quais são substituídos por hidrocolóides e/ou outros ingredientes de origem vegetal. Atualmente, as "especialidades lácteas" já ocupam boa parte do mercado antes dominado pelo requeijão cremoso. Apesar disso, os análogos encontrados à venda apresentam composição e propriedades funcionais extremamente variadas, além de características de qualidade diferentes do produto original (Cunha, Mamede & Viotto, 2005; Cunha, Alcântara & Viotto, 2005), o que tem causado insatisfação entre os

consumidores e levado alguns fabricantes a voltar a produzir o requeijão tradicional.

Apesar das dificuldades enfrentadas pelos fabricantes, o mercado de análogos de queijo tende a crescer cada vez mais, principalmente tendo em vista as vantagens econômicas associadas ao uso da técnica. O grande atrativo da tecnologia de análogos é, sem dúvida, a redução dos custos de produção, que pode ser atribuída à simplicidade de sua fabricação e à substituição de ingredientes lácteos por matérias-primas vegetais mais baratas (Bachmann, 2001). Além disso, os análogos oferecem uma série de outros benefícios, como a possibilidade de obter com maior facilidade produtos com qualidade constante, sem variações sazonais, ou produtos com características funcionais e nutricionais dirigidas a necessidades específicas (Bachmann, 2001; Abou El-Nour *et al.*, 1998).

No Brasil, não existe, até o momento, legislação que regulamente a produção de análogos de queijos, o que contribui para aumentar ainda mais a variabilidade dos produtos disponíveis comercialmente.

Levando em consideração o aumento crescente da oferta de análogos de requeijão cremoso no mercado brasileiro e a necessidade de estabelecer critérios de qualidade para esse novo produto, o objetivo deste trabalho foi traçar um perfil dos requeijões cremosos e “especialidades lácteas” comercializados na cidade de Campinas, SP. Para tanto, diferentes marcas de ambos os produtos foram avaliadas quanto à composição química, microestrutura, tamanho de partículas, características reológicas, derretimento, cor, perfil de textura e aceitação sensorial.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1. Coleta e Amostragem**

Amostras comerciais de quatro marcas diferentes de requeijão cremoso e de seis marcas diferentes de “especialidade láctea” foram coletadas em supermercados da cidade de Campinas, estado de São Paulo. Seis potes (250g) do mesmo lote de cada marca de requeijão e/ou “especialidade láctea” foram adquiridos dentro do prazo de validade e numerados de um a seis para serem sorteados em cada dia de análise. Para todas as análises, foi retirada e desprezada uma porção de aproximadamente 1 cm de produto da parte superior das embalagens. O restante foi homogeneizado com o auxílio de uma espátula, imediatamente antes da retirada de amostras para análise.

### **2.2. Composição Química**

As amostras de requeijão cremoso e especialidade láctea foram avaliadas em triplicata em relação aos seguintes parâmetros físico-químicos: pH, pelo método potenciométrico (potenciômetro Digimed DM20, Digicron Analítica Ltd., Santo Amaro, SP, Brasil); acidez titulável, segundo procedimento oficial da AOAC 920.124 (1997); umidade, segundo procedimento oficial da AOAC 926.08 (1997); nitrogênio total (NT), pelo método de Kjeldahl, segundo procedimento oficial da AOAC 991.20 (1997); nitrogênio não-protéico (NNP), pelo método de Kjeldahl, segundo procedimento oficial da AOAC 991.21 (1997); nitrogênio não-caséico (NNC), através da determinação do teor de proteína solúvel a pH 4,6, conforme descrito por Bynum & Barbano (1985); proteína total, multiplicando-se o teor de NT pelo fator de conversão 6,38; proteína real, calculada como  $(NT - NNP) \times 6,38$ ; caseína, calculada como  $(NT - NNP - NNC) \times 6,38$ ; gordura, pelo método de Gerber, conforme normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz (1985); cálcio total (CT), por espectrofotometria de emissão atômica; cálcio solúvel em água (CSA), conforme metodologia descrita por Metzger *et al.* (2001); cálcio não-

solúvel em água (CNSA), por diferença entre os teores de CT e CSA, conforme descrito por Metzger *et al.* (2001); sal, pelo método de Volhard (Richardson, 1985); e carboidrato, por diferença.

### **2.3. Teste de Derretimento**

Para o teste de derretimento, foi utilizado o método descrito por Olson & Price (1958), adaptado às condições do requeijão cremoso, conforme descrito por Gigante (1998). Para se definir as condições a serem usadas para o requeijão cremoso e os análogos, foram realizados testes preliminares com diferentes amostras comerciais. Os testes indicaram que as condições adequadas a serem usadas eram 110°C/7 min (5+2 min). Amostras de 15,00 ± 0,20 g foram pesadas diretamente dentro de tubos de derretimento. Os tubos (cilindros de vidro com 250 mm de comprimento e 30 mm de diâmetro, dotados de rolhas de borracha nas partes superior e inferior) tiveram gravadas duas linhas de referência no vidro, no sentido longitudinal e transversal. Após a pesagem, os tubos foram deixados em pé em um banho de gelo por 30 minutos. A rolha de borracha foi então ajustada até que a superfície do queijo ficasse alinhada com a linha de referência transversal gravada no vidro. Em seguida, os tubos foram colocados horizontalmente sobre um suporte de madeira. O conjunto tubos + suporte foi levado a uma estufa com circulação forçada de ar a 110°C durante 5 min. Após esse tempo, o suporte foi retirado da estufa e inclinado a 45°, a fim de interromper o fluxo do queijo. Foi marcada a distância do fluxo a partir da linha de referência até a borda da amostra derretida. Em seguida, o suporte foi recolocado na posição horizontal e levado à estufa por mais 2 min, repetindo-se a marcação da distância. A distância total, em cm, percorrida pela amostra nos 5 + 2 min de aquecimento foi denominada "fluxo de queijo" e usada como índice de derretimento.

### **2.4. Avaliação da Cor**

Para a avaliação instrumental da cor foi utilizado um colorímetro da marca Hunterlab (Hunter Associates Laboratory, Inc., Reston, VA, USA),

modelo Color Quest II. A escala de cor utilizada foi CIE Lab ( $L^*a^*b^*$ ), com iluminante  $D_{65}$  (6900°K) e abertura de 10°. O valor de  $L^*$  representa a luminosidade da amostra, variando de preto (0) a branco (100); o valor de  $a^*$  representa a cor, variando de vermelho (+) a verde (-); e o valor de  $b^*$  representa a cor, variando de amarelo (+) a azul (-). O aparelho foi calibrado no modo de reflectância especular excluída usando placas de referência branca (C6299 Hunterlab Color Standard) e cinza (C6299G Hunterlab Color Standard). Para a leitura, foi utilizada uma cubeta de quartzo de 20 mm. Além dos valores de  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , foi obtido ainda o valor do índice de brancura WI CIE, calculado pelo equipamento.

## **2.5. Avaliação do Perfil de Textura**

O perfil de textura dos requeijões e análogos foi determinado utilizando-se um texturômetro universal TAXT2 (Stable Micro Systems Ltd., Surrey, UK), equipado com célula de carga de 5,0 kg. Um dia antes da análise, as amostras foram transferidas para béqueres plásticos de 100 mL, que foram completados até a marca de 100 mL, tomando-se muito cuidado para evitar a formação de bolhas. Os béqueres contendo as amostras foram cobertos com papel alumínio e mantidos em BOD a 10°C por uma noite. As amostras foram retiradas da BOD uma a uma, imediatamente antes da realização do teste, que foi conduzido segundo metodologia descrita por Rapacci (1997). Após a calibração do texturômetro, foi realizada a determinação do perfil de textura fazendo o corpo de prova (cilindro de acrílico de 25 mm de diâmetro, não lubrificado) penetrar 10,0 mm na amostra, a uma velocidade de  $1,0 \text{ mm.s}^{-1}$ . Alcançados os 10,0 mm de distância, a compressão era interrompida e o corpo de prova retornava à posição original, a uma velocidade de  $1,0 \text{ mm.s}^{-1}$ . Em seguida, iniciava-se o segundo ciclo de compressão, com o corpo de prova penetrando novamente na amostra até uma distância de 10,0 mm, a uma velocidade de  $1,0 \text{ mm.s}^{-1}$ . Alcançada a distância de 10,0 mm, a compressão era novamente interrompida e o corpo de prova retornava à posição inicial. Foram obtidos dados de força em função do tempo para os dois ciclos de compressão e descompressão. Utilizando-se a função “perfil de textura” (TPA) do *software* do

TAXT2, foram obtidos valores para os seguintes parâmetros: elasticidade, gomosidade, adesividade e firmeza. Todas as determinações foram realizadas em quadruplicata.

## **2.6. Avaliação das Propriedades Reológicas**

As medidas reológicas dos requeijões foram realizadas em escoamento em estado estacionário e dinâmico (ensaios oscilatórios). Um reômetro de tensão controlada Paar Physica MCR 300 (Anton Paar GmbH, Graz, Áustria), com geometria de cone-placa (5 cm, 2°), foi empregado para realizar essas medidas. A temperatura dos ensaios foi mantida a 10°C, na placa inferior, por um sistema Peltier. Para a obtenção das curvas de fluxo, três varreduras de tensão de cisalhamento foram realizadas: a primeira com taxa de deformação crescente (0 a 100 s<sup>-1</sup>), a segunda decrescente (100 a 0 s<sup>-1</sup>) e a terceira, novamente, crescente (0 a 100 s<sup>-1</sup>). Nos ensaios oscilatórios, G' (módulo elástico), G'' (módulo viscoso) e  $\eta^*$  (viscosidade complexa) foram medidos a frequências entre 0,01 e 10 Hz, com um valor de tensão constante igual a 0,3 Pa, dentro do intervalo de viscoelasticidade linear (determinado em ensaios preliminares).

## **2.7. Avaliação do tamanho das partículas**

Os análogos foram avaliados em duplicata em relação ao tamanho de partículas conforme a metodologia descrita por Lee *et al.* (2004). Uma quantidade de 0,5 g da amostra foi dispersa em 50 mL de solução de EDTA (0,375% p/p) e Tween 20 (0,125% v/v), e o pH foi ajustado a 10 usando hidróxido de sódio 1N. Após uma noite na geladeira (7°C), as amostras foram colocadas à temperatura ambiente por cerca de 1 hora. Em seguida, as suspensões foram levadas para leitura em um Analisador de Tamanho de Partículas por Difração à Laser Mastersizer S, modelo S-MAM 5005, da marca Malvern. O tamanho de partícula obtido foi o diâmetro médio das partículas (D(3,2)), calculado como a relação entre o volume e a área superficial total das mesmas. Foi obtida também a distribuição de tamanho das partículas.

## **2.8. Microestrutura**

A microestrutura das amostras comerciais de requeijão cremoso e especialidade láctea foi avaliada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Inicialmente, as amostras de requeijão foram colocadas em seringas descartáveis, e o êmbolo foi pressionado delicadamente, de modo a formar "fios" de requeijão. Esses "fios" foram imersos em solução aquosa de glutaraldeído a 2,5% em tampão fosfato de sódio 0,1M/ pH 7,2 e fixados por 4 horas a temperatura ambiente. Em seguida, os "fios" foram recortados com gilete e fixados por mais 9 horas, a temperatura ambiente, em solução de glutaraldeído a 2,5% em tampão fosfato de sódio 0,1M/ pH 7,2. Após esse período, as amostras foram lavadas com tampão fosfato 0,1M (2 x 30 min) e pós-fixadas com solução de tetróxido de ósmio a 1% em tampão fosfato 0,1M por 8 horas. As amostras foram então desidratadas gradualmente usando etanol 50% (2 x 15 min), 70% (2 x 30 min), 90% (2 x 15 min), 95% (2 x 15 min) e 100% (3 x 10 min), e acetona 100% (2 x 30 min). Foi realizada a secagem das amostras, em secador de ponto crítico CPD 030 (Baltec AG, Balzers, Liechtenstein). Em seguida, as amostras foram fraturadas a temperatura ambiente, montadas em suportes cilíndricos específicos de alumínio com cola de prata, metalizadas com ouro (240s/40mA) usando metalizador SCD 050 (Baltec AG, Balzers, Liechtenstein) e levadas para observação em microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-5800LV (JEOL-USA, Inc., Peabody, MA, USA) a 10 kV.

## **2.9. Planejamento experimental e análise estatística**

O delineamento experimental foi do tipo aleatorizado em blocos. Foram avaliadas quatro marcas comerciais de requeijão cremoso tradicional e seis marcas comerciais de especialidade láctea tradicional, sendo que cada marca foi analisada em triplicata, resultando em 30 experimentos. Os resultados da composição química, derretimento, cor, perfil de textura, tamanho das partículas de gordura e propriedades reológicas foram analisados através de Análise de Variância (ANOVA), utilizando-se o teste de Tukey para verificar



diferenças entre as amostras. Conforme os resultados obtidos nas análises mencionadas, os requeijões e especialidades lácteas foram agrupados segundo análise de Cluster (Johnson & Wichern, 1998).

### **2.10. Análise Sensorial**

Os quatro requeijões e as seis especialidades lácteas foram submetidos a um teste de avaliação sensorial aplicado a 100 consumidores não treinados. Foi utilizado o delineamento em blocos completos casualizados, usando-se a técnica de apresentação monádica. A ordem de apresentação das amostras foi balanceada, de forma a evitar vícios nos resultados, conforme sugerido por Macfie *et al.* (1989). Os testes foram realizados em cabines individuais, sob luz branca. Os provadores receberam amostras de aproximadamente 20 g de produto, servidas na temperatura de conservação (geladeira), em copos plásticos descartáveis codificados com números de 3 dígitos, acompanhadas de colherinhas, para degustar o produto puro, e de uma faca e uma bolacha tipo *cream cracker*, para a avaliação da espalhabilidade. As amostras foram avaliadas utilizando-se a escala hedônica de 9 pontos para os atributos aparência, cor, sabor, cremosidade, firmeza e impressão global, e a escala do ideal para o atributo espalhabilidade, conforme ficha de análise sensorial mostrada na Figura 1.1. Os dados obtidos foram analisados através de Análise de Variância (ANOVA) e distribuição de frequências. As diferenças entre as notas foram avaliadas ao nível de 5% de significância, utilizando-se o teste de Tukey para comparação entre médias.

Nome: \_\_\_\_\_ Data: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_  
e-mail: \_\_\_\_\_ Idade: \_\_\_\_\_ Sexo: \_\_\_\_\_

1- Você está recebendo uma amostra de requeijão cremoso. Por favor, avalie a amostra e indique, usando a escala abaixo, o quanto você gostou ou desgostou da mesma em relação à APARÊNCIA e à COR.

- 9 gostei extremamente
- 8 gostei muito
- 7 gostei moderadamente
- 6 gostei ligeiramente
- 5 nem gostei/ nem desgostei
- 4 desgostei ligeiramente
- 3 desgostei moderadamente
- 2 desgostei muito
- 1 desgostei extremamente

Amostra	Aparência	Cor

2- Agora, por favor, ESPALHE a amostra na bolacha e indique na escala abaixo o QUÃO IDEAL encontra-se a ESPALHABILIDADE desta amostra. Se a amostra estiver muito mole, então a espalhabilidade será maior que a ideal. Se a amostra estiver muito dura, então a espalhabilidade será menor que a ideal.

- +3 muito mais espalhável que o ideal (muito mole)
- +2 moderadamente mais espalhável que o ideal
- +1 ligeiramente mais espalhável que o ideal
- 0 ideal
- 1 ligeiramente menos espalhável que o ideal
- 2 moderadamente menos espalhável que o ideal
- 3 muito menos espalhável que o ideal (muito dura)

Amostra	Espalhabilidade

3- Agora, por favor, PROVE a amostra e indique, usando a escala abaixo, o quanto você gostou ou desgostou da amostra em relação ao SABOR, CREMOSIDADE, FIRMEZA e IMPRESSÃO GLOBAL.

- 9 gostei extremamente
- 8 gostei muito
- 7 gostei moderadamente
- 6 gostei ligeiramente
- 5 nem gostei/ nem desgostei
- 4 desgostei ligeiramente
- 3 desgostei moderadamente
- 2 desgostei muito
- 1 desgostei extremamente

Amostra	Sabor	Creiosidade	Firmeza	Impressão Global

4- Descreva o que você mais gostou e o que você menos gostou em cada amostra avaliada:

Amostra	+ gostei	- gostei

Muito obrigado! ☺

**Figura 1.1.** Ficha de análise sensorial utilizada para a avaliação dos requeijões e análogos comerciais.

### **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **3.1. Caracterização das amostras segundo o fabricante**

A Tabela 1.1 mostra as características de cada amostra avaliada conforme informado no rótulo pelo fabricante. De acordo com a legislação, as amostras P1 a P4 podem ser denominadas requeijão cremoso, pois não contêm gordura ou proteína de origem não láctea. As amostras P5 a P10 contêm adição de gordura vegetal e/ou dos coadjuvantes de tecnologia não permitidos amido, amido modificado, maltodextrina, carboximetilcelulose (CMC) e/ou goma guar, e por isso os fabricantes optaram por denominá-las *especialidades lácteas à base de requeijão cremoso*.

#### **3.2. Caracterização Físico-Química**

A Tabela 1.2 mostra a composição química dos requeijões cremosos e especialidades lácteas comerciais. Houve diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre as amostras em relação a todos os parâmetros de composição estudados. É importante ressaltar que, para algumas amostras, houve grande variabilidade entre os lotes avaliados, o que demonstra que existe uma falta de padronização das condições de processamento na indústria e, no caso dos análogos, sugere que os fabricantes estão adequando as condições de fabricação com o objetivo de obter produtos mais parecidos com o requeijão cremoso tradicional.

No caso das amostras P1 a P4, a composição química estava, como esperado, em conformidade com a legislação brasileira para requeijão cremoso, que estabelece um valor máximo de umidade de 65% e um mínimo de gordura em base seca de 55% (Ministério do Estado da Agricultura e do Abastecimento, 1997). No caso das especialidades lácteas, por outro lado, todas as amostras, com exceção da P6, apresentaram umidade maior que a permitida pela legislação para requeijão cremoso (65%). Isso ocorreu devido à utilização, nessas amostras, de hidrocolóides (amido, amido modificado, goma guar e/ou CMC) ou de proteínas como caseinato e concentrado protéico de

soro (ver Tabela 1.1), que atuam como agentes espessantes ou reguladores de textura, pois são capazes de imobilizar o excesso de água.

**Tabela 1.1.** Características das amostras comerciais avaliadas (P1 a P10), segundo o fabricante (rótulo).

<b>Amostra</b>	<b>Tipo de produto</b>	<b>Embalagem</b>	<b>Ingredientes comuns</b>	<b>Ingredientes variáveis</b>
<b>P1</b>	Requeijão cremoso	Vidro	- leite - creme de leite - água - sal	- ácido láctico - Polifosfato Na - Sorbato K
<b>P2</b>	Requeijão cremoso	Vidro	- leite - creme de leite - água - sal	- ácido láctico - fermento lácteo - nisina - Polifosfato Na - Sorbato K
<b>P3</b>	Requeijão cremoso	Vidro	- leite - creme de leite - água - sal	- fermento lácteo - Polifosfato Na - Sorbato K
<b>P4</b>	Requeijão cremoso	Vidro	- leite - creme de leite - água - sal	- coalho - CaCl <sub>2</sub> - fermento lácteo - nisina - Sal fundente - Sorbato K
<b>P5</b>	Especialidade láctea à base de requeijão cremoso	Plástico	- leite - creme de leite - água - sal	- fermento lácteo - coalho - CaCl <sub>2</sub> - soro de leite - amido modificado - caseinato de Ca - goma guar - Polifosfato Na - Sorbato K
<b>P6</b>	Especialidade láctea à base de requeijão cremoso	Plástico	- leite - creme de leite - água - sal	- fermento lácteo - concentrado protéico de leite - amido modificado - gordura vegetal - leitelho em pó - Polifosfato Na - Sorbato K
<b>P7</b>	Especialidade láctea à base de requeijão cremoso	Plástico	- leite - creme de leite - água - sal	- fermento lácteo - coalho - concentrado protéico de soro - amido - gordura vegetal - manteiga - CMC - Polifosfato Na - Sorbato K
<b>P8</b>	Especialidade láctea à base de requeijão cremoso	Plástico	- leite - creme de leite - água - sal	- massa coalhada para requeijão e/ ou queijo itálico e/ ou estepe - ácido cítrico - gordura vegetal hidrogenada - amidos - maltodextrina - Fosfato Na + Citrato Na - Sorbato K
<b>P9</b>	Especialidade láctea à base de requeijão cremoso	Plástico	- leite - creme de leite - água - sal	- fermento lácteo - coalho - concentrado protéico de soro - amido - gordura vegetal - manteiga - CMC - Polifosfato Na - Sorbato K
<b>P10</b>	Especialidade láctea à base de requeijão cremoso	Plástico	- leite - creme de leite - água - sal	- fermento lácteo - bicarbonato Na - gordura vegetal hidrogenada - amido modificado - CMC - Pirofosfato tetrassódico - Sorbato K

**Tabela 1.2.** Composição química média (n=3) dos requeijões cremosos (amostras P1 a P4) e especialidades lácteas (amostras P5 a P10) comerciais.

	Amostras									
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10
<b>Umidade, %</b>	60,39 <sup>de</sup> (1,5)	58,27 <sup>e</sup> (1,9)	62,46 <sup>d</sup> (3,6)	58,33 <sup>e</sup> (2,1)	67,08 <sup>bc</sup> (1,3)	64,14 <sup>cd</sup> (1,4)	68,59 <sup>ab</sup> (0,7)	70,82 <sup>ab</sup> (2,2)	68,49 <sup>ab</sup> (1,6)	67,30 <sup>bc</sup> (5,5)
<b>Gordura, %</b>	25,59 <sup>ab</sup> (2,2)	26,87 <sup>a</sup> (2,6)	24,04 <sup>abc</sup> (10,9)	26,83 <sup>a</sup> (1,6)	18,73 <sup>de</sup> (1,8)	21,58 <sup>bcd</sup> (1,4)	17,22 <sup>e</sup> (1,8)	17,78 <sup>de</sup> (3,9)	16,83 <sup>e</sup> (3,0)	20,73 <sup>cde</sup> (20,7)
<b>Gordura em base seca, %</b>	64,61 <sup>ab</sup> (1,0)	64,39 <sup>ab</sup> (0,5)	63,92 <sup>ab</sup> (5,3)	64,41 <sup>ab</sup> (1,6)	56,89 <sup>cde</sup> (1,2)	60,18 <sup>bcd</sup> (1,4)	54,81 <sup>de</sup> (0,5)	60,98 <sup>bcd</sup> (1,9)	53,43 <sup>e</sup> (0,4)	62,92 <sup>abc</sup> (10,2)
<b>Sal, %</b>	0,88 <sup>bc</sup> (4,1)	0,83 <sup>bc</sup> (1,7)	0,45 <sup>e</sup> (15,4)	0,76 <sup>cd</sup> (2,4)	0,77 <sup>cd</sup> (9,9)	0,91 <sup>b</sup> (2,9)	0,67 <sup>d</sup> (3,2)	1,08 <sup>a</sup> (8,0)	0,66 <sup>d</sup> (5,1)	0,83 <sup>bc</sup> (9,5)
<b>Ca total, mg/100g</b>	136,0 <sup>d</sup> (17,6)	133,2 <sup>d</sup> (14,7)	246,5 <sup>b</sup> (20,4)	301,1 <sup>a</sup> (15,3)	189,3 <sup>c</sup> (16,2)	78,3 <sup>e</sup> (32,1)	190,1 <sup>c</sup> (18,0)	106,7 <sup>de</sup> (32,5)	186,2 <sup>c</sup> (22,0)	25,9 <sup>f</sup> (36,5)
<b>% Ca solúvel/Ca total</b>	63,5 <sup>abc</sup> (40,5)	71,5 <sup>abc</sup> (18,8)	29,8 <sup>d</sup> (21,8)	42,9 <sup>cd</sup> (31,1)	45,3 <sup>cd</sup> (19,4)	83,2 <sup>ab</sup> (15,3)	55,4 <sup>bcd</sup> (37,8)	64,2 <sup>abc</sup> (17,8)	55,6 <sup>bcd</sup> (24,5)	90,2 <sup>a</sup> (6,7)
<b>Proteína, %</b>	10,30 <sup>ab</sup> (1,3)	11,00 <sup>a</sup> (4,8)	8,54 <sup>cd</sup> (7,6)	9,86 <sup>ab</sup> (0,6)	7,37 <sup>de</sup> (1,4)	9,41 <sup>bc</sup> (13,3)	5,81 <sup>f</sup> (3,4)	3,37 <sup>g</sup> (16,1)	5,95 <sup>f</sup> (0,8)	6,52 <sup>ef</sup> (0,6)
<b>Nitrogênio não-protéico, %</b>	0,02 <sup>bc</sup> (38,5)	0,01 <sup>cd</sup> (34,2)	0,03 <sup>ab</sup> (21,2)	0,03 <sup>ab</sup> (8,7)	0,04 <sup>a</sup> (24,9)	0,02 <sup>bc</sup> (26,6)	0,03 <sup>ab</sup> (35,7)	0,01 <sup>c</sup> (40,1)	0,03 <sup>abd</sup> (20,2)	0,02 <sup>bc</sup> (55,4)
<b>Caseína, %</b>	9,82 <sup>ab</sup> (0,6)	10,58 <sup>a</sup> (5,1)	8,05 <sup>c</sup> (5,9)	9,21 <sup>bc</sup> (1,4)	6,82 <sup>d</sup> (3,9)	9,04 <sup>bc</sup> (12,9)	5,24 <sup>e</sup> (10,1)	2,94 <sup>f</sup> (32,3)	5,41 <sup>e</sup> (6,0)	6,05 <sup>de</sup> (6,6)
<b>Relação Caseína/Gordura</b>	0,38 <sup>ab</sup> (2,8)	0,39 <sup>ab</sup> (6,4)	0,34 <sup>ab</sup> (16,8)	0,34 <sup>ab</sup> (1,0)	0,36 <sup>ab</sup> (5,6)	0,42 <sup>a</sup> (12,9)	0,30 <sup>b</sup> (10,2)	0,16 <sup>c</sup> (30,7)	0,32 <sup>b</sup> (6,6)	0,30 <sup>b</sup> (16,4)
<b>Relação Sal/Umidade</b>	1,46 <sup>ab</sup> (3,5)	1,42 <sup>ab</sup> (3,5)	0,72 <sup>e</sup> (15,9)	1,30 <sup>abc</sup> (4,6)	1,14 <sup>cd</sup> (11,1)	1,41 <sup>ab</sup> (3,1)	0,98 <sup>d</sup> (2,9)	1,53 <sup>a</sup> (10,2)	0,96 <sup>d</sup> (5,4)	1,23 <sup>bc</sup> (4,3)
<b>Acidez, % ácido láctico</b>	0,50 <sup>abc</sup> (7,1)	0,54 <sup>ab</sup> (1,9)	0,59 <sup>ab</sup> (6,6)	0,62 <sup>a</sup> (8,1)	0,57 <sup>ab</sup> (5,4)	0,51 <sup>abc</sup> (6,6)	0,38 <sup>c</sup> (5,0)	0,54 <sup>ab</sup> (26,9)	0,38 <sup>c</sup> (3,4)	0,45 <sup>bc</sup> (1,9)
<b>pH</b>	6,13 <sup>ab</sup> (2,8)	5,91 <sup>bcd</sup> (1,7)	5,88 <sup>bcd</sup> (1,2)	5,95 <sup>bc</sup> (0,9)	5,63 <sup>d</sup> (0,8)	5,78 <sup>bcd</sup> (0,8)	6,29 <sup>a</sup> (1,8)	5,60 <sup>d</sup> (2,3)	6,32 <sup>a</sup> (2,1)	5,87 <sup>bcd</sup> (3,2)
<b>Carboidrato, %</b>	2,70 <sup>e</sup> (22,1)	2,90 <sup>e</sup> (21,8)	4,27 <sup>cd</sup> (20,0)	3,91 <sup>de</sup> (21,4)	5,87 <sup>bc</sup> (10,9)	3,89 <sup>de</sup> (43,8)	7,52 <sup>a</sup> (5,1)	6,83 <sup>ab</sup> (7,1)	7,88 <sup>a</sup> (7,4)	4,59 <sup>cd</sup> (12,1)

\*Médias com letras iguais, na mesma linha, não diferem significativamente entre si (p>0,05).

\*\*Os valores entre parênteses indicam o coeficiente de variação (CV) em porcentagem, calculado como CV = (DP/μ).100, onde DP=desvio padrão e μ=média dos lotes avaliados.

As especialidades lácteas apresentaram teores de gordura e gordura em base seca inferiores aos das amostras P1 a P4. No caso das amostras P7 e P9, o teor de gordura em base seca foi tão baixo que não atingiu o mínimo exigido pela legislação para requeijão cremoso (55%).

De modo geral, as especialidades lácteas apresentaram também teores de proteína e caseína mais baixos que os requeijões cremosos avaliados. A única exceção foi a amostra P6, que apresentou teores de proteína e caseína similares aos da amostra P4.

A relação caseína gordura foi similar para todas as amostras avaliadas com exceção da P8, que apresentou um valor significativamente ( $p < 0,05$ ) menor que as demais, devido ao seu teor de proteína excessivamente baixo.

O teor de cálcio total variou bastante entre os produtos avaliados. Entre os requeijões cremosos (P1 a P4), as amostras fabricadas com fermento lácteo (ver Tabela 1.1) apresentaram teores de cálcio maiores que aquelas fabricadas com ácido láctico (P1 e P2). Isso está relacionado à velocidade de acidificação, que é maior nos queijos fabricados por adição de ácido láctico. Segundo Fox *et al.* (2000a), quanto maior a velocidade de acidificação, maior a dissolução do fosfato de cálcio coloidal e a perda de cálcio no soro. A amostra P4, que teve adição de coalho e cloreto de cálcio durante a fabricação, apresentou teor de cálcio ainda mais elevado que as demais, o que pode ser explicado pelo fato de a massa ter sido obtida por coagulação enzimática.

Entre as especialidades lácteas, as amostras com maior teor de cálcio total (P5, P7 e P9) foram as fabricadas com coalho e/ou caseinato de cálcio (ver Tabela 1.1). A amostra P10, que não teve adição de coalho, caseinato ou concentrado protéico de leite, foi a que apresentou o menor teor de cálcio. De modo geral, as especialidades lácteas tenderam a apresentar teor de cálcio menor que os requeijões fabricados com o mesmo tipo de ingredientes, o que pode ser explicado pela maior umidade e pelo menor teor de proteína apresentado por essas amostras (já que, em queijos, o cálcio está geralmente associado à proteína na forma de fosfato de cálcio coloidal).

Em relação à proporção de cálcio solúvel, houve também bastante variabilidade entre as amostras, sendo que a amostra P3 apresentou a menor % cálcio solúvel/cálcio total e a amostra P10 foi a que apresentou o maior valor para esse parâmetro. O principal fator que influenciou a % Ca solúvel/Ca total foi provavelmente o tipo de sal fundente utilizado. Sabe-se que a função do sal é romper as pontes de fosfato de cálcio que existem entre as micelas e submicelas de proteína, substituindo o cálcio por sódio e formando uma estrutura protéica mais aberta e mais suscetível a ligar um maior volume de água de hidratação em suas porções hidrofílicas (Berger *et al.*, 1989). Com exceção da amostra P10, os fabricantes informaram no rótulo apenas o uso de sal fundente ou polifosfato de sódio ou fosfato de sódio + citrato de sódio, sendo desconhecido o tipo de polifosfato (ou mistura de polifosfatos) utilizado. Como o mecanismo de ação dos sais fundentes depende fortemente do tipo de sal e do tamanho da cadeia (Zehen & Nusbaum, 1992), não foi possível avaliar as causas das diferenças encontradas entre as amostras em relação à proporção de cálcio solúvel.

Em relação à acidez e ao pH, as amostras P7 e P9 foram as que mais se diferenciaram das demais, apresentando pH bem mais elevado (em torno de 6,3) e acidez correspondentemente mais baixa. As demais amostras apresentaram pH entre 5,6 e 6,1, o que corresponde à faixa recomendada para requeijões cremosos (Fernandes, 1981).

### **3.3. Microestrutura**

As Figuras 1.2 e 1.3 mostram a microestrutura dos requeijões cremosos e especialidades lácteas comerciais.

Nas amostras P1, P2, P3 e P4, pode-se observar uma estrutura típica de requeijão cremoso: a matriz protéica é contínua, permeada por glóbulos de gordura (envoltos por uma camada protéica) e, eventualmente, umidade (pequenos espaços de formato irregular, não cobertos por proteína). Os glóbulos de gordura apresentaram formato predominantemente esférico, encontrando-se distribuídos uniformemente na matriz protéica, o que condiz

com resultados obtidos anteriormente para queijos processados (Tamime *et al.*, 1990; Mistry & Anderson, 1993). Na amostra P1, os glóbulos de gordura apresentaram diâmetro maior que em P2 e P4. No requeijão P3, a microestrutura foi um pouco diferente da dos demais requeijões cremosos, com mais áreas contínuas e uma distribuição menos uniforme dos glóbulos de gordura. Como pode ser observado na Figura 1.3, na amostra P3 há uma grande quantidade de pequenos glóbulos de gordura e pequena quantidade de glóbulos grandes, enquanto nas amostras P1, P2 e P4 os glóbulos de gordura tenderam a apresentar maior uniformidade de tamanho, havendo menor discrepância entre o diâmetro dos glóbulos grandes e o diâmetro dos glóbulos menores.

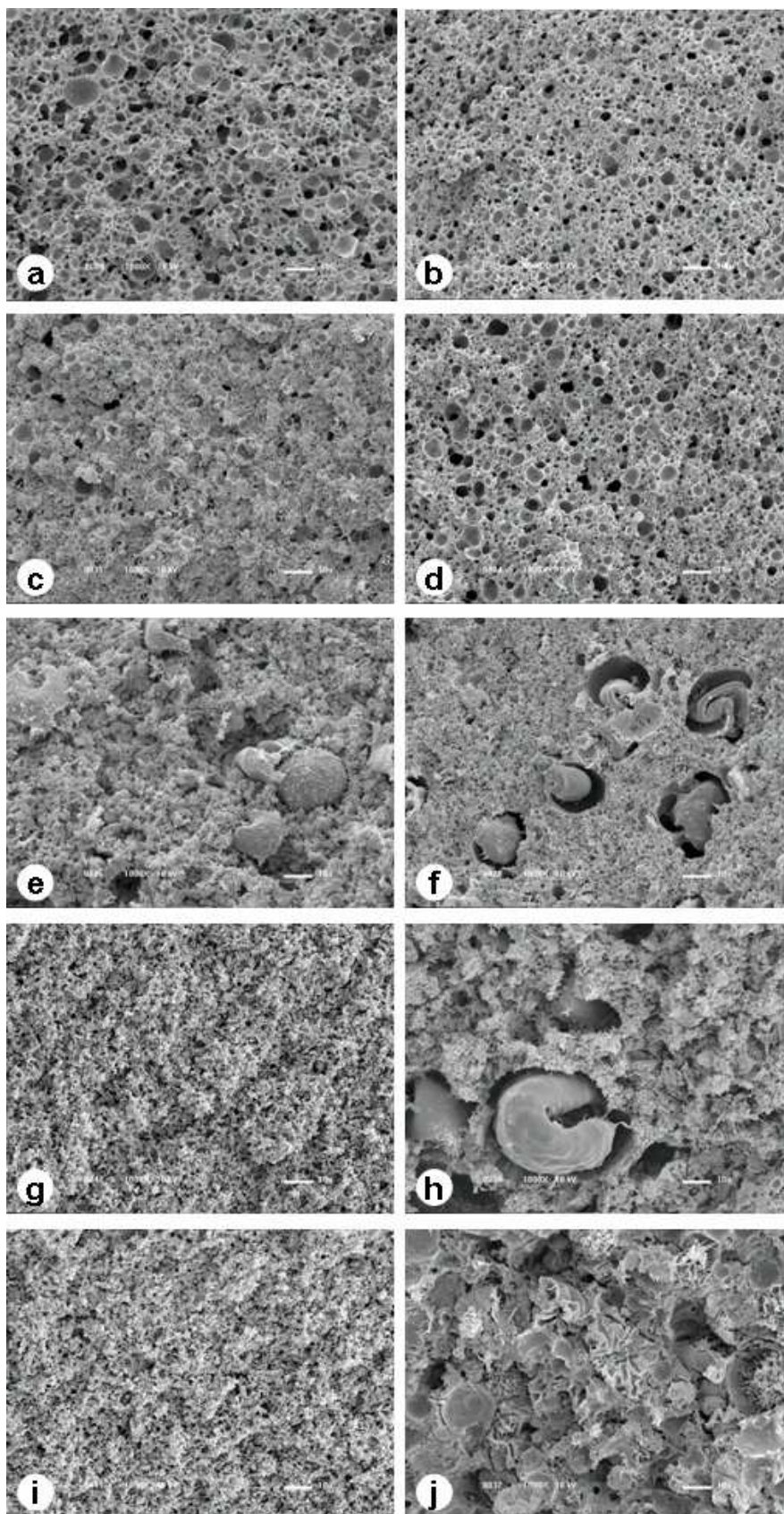
Entre as especialidades lácteas, a amostra P6 foi a que apresentou estrutura da fase contínua mais parecida com a de um requeijão cremoso tradicional. Contudo, o diâmetro dos glóbulos de gordura foi menor que o observado em P1, P2 e P4, e pôde-se visualizar a presença de grandes partículas de formato variável, que são os grânulos de amido intumescidos (Heertje, 1993). Pode-se observar que os grânulos de amido são rodeados por um espaço vazio que, no produto original, era preenchido por umidade, o que ilustra sua grande capacidade de ligar água.

Nas amostras P7 e P9, a estrutura é diferente da estrutura típica de requeijão cremoso descrita acima. Pode-se observar a matriz protéica permeada por glóbulos de gordura, porém a matriz é mais porosa e granulada e os glóbulos de gordura são menores e mais raros (o que está de acordo com o menor teor de gordura apresentado por essas amostras). Além disso, parece haver maior quantidade de espaços de formato irregular, não cobertos por proteína, que representam os locais onde antes havia água. Esse resultado é condizente com o maior teor de umidade apresentado por essas duas amostras em relação a P1, P2, P3 e P4. As diferenças observadas na microestrutura da fase contínua em relação aos requeijões tradicionais estão provavelmente relacionadas à adição de CMC, amido e concentrado protéico de soro a essas amostras (ver Tabela 1.1). O CMC é um polímero iônico que forma complexos

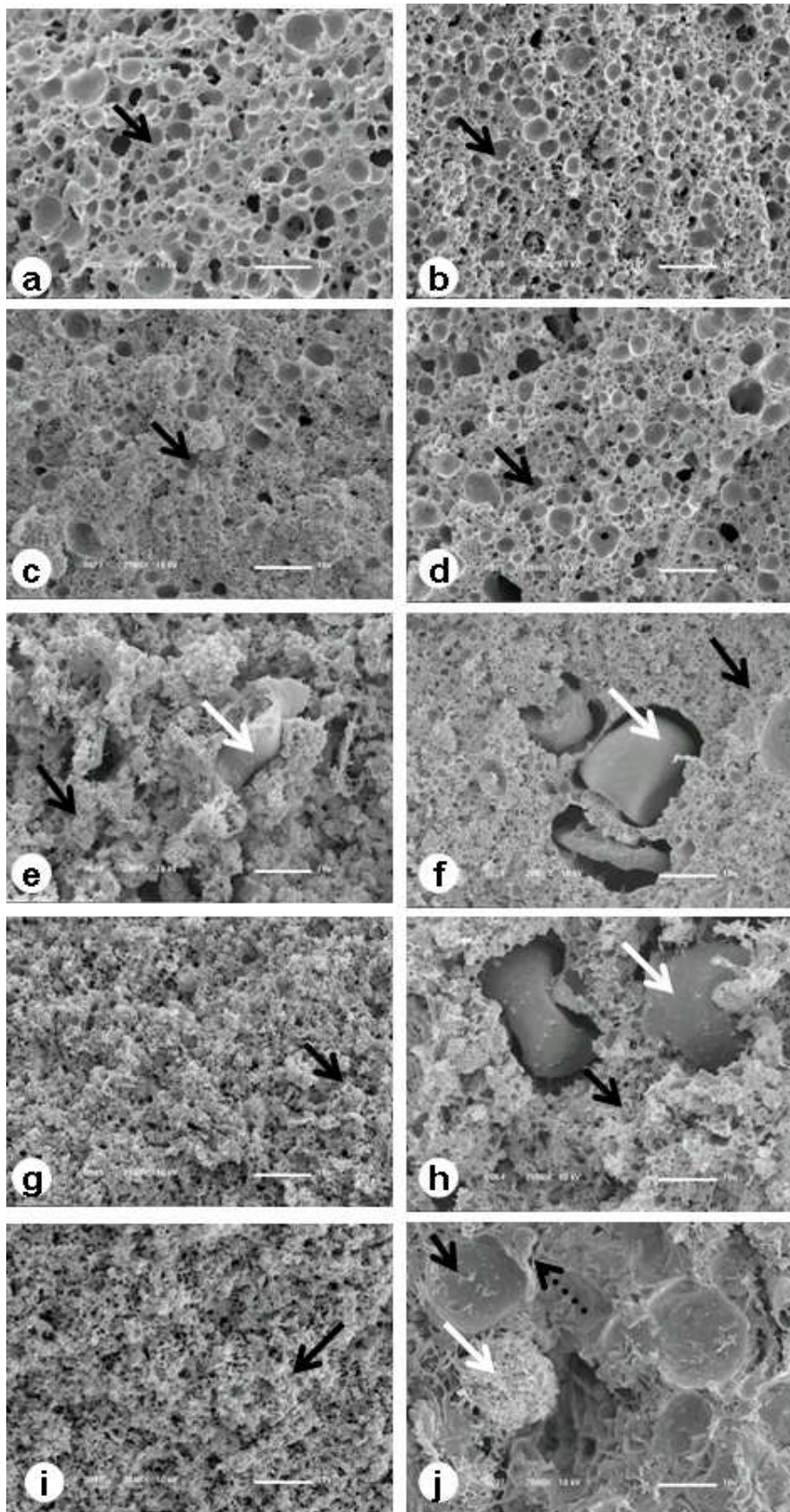


com proteínas solúveis como a caseína (Murray, 2000), aumentando a sua capacidade de imobilizar água livre. As proteínas do soro, por outro lado, tendem a formar agregados com a caseína a altas temperaturas (Guinee *et al.*, 2004), o que pode ter modificado o aspecto da rede protéica. Não foi possível visualizar a presença de grânulos de amido, o que sugere que, nessas amostras, o amido utilizado foi aquecido por muito tempo acima da temperatura de gelatinização, causando a quebra da estrutura tridimensional característica dos grãos, de modo que os polímeros de amido dispersos passaram a compor a rede contínua, porém tornando-a mais granulada (Lewis, 1981), diferente da rede exclusivamente protéica.

A amostra P5 apresentou estrutura similar à das amostras P7 e P9, porém é possível observar a presença de grandes partículas de formato variável, similares às encontradas em P6, que representam grânulos de amido (Heertje, 1993). No caso da amostra P5, a estrutura granulosa da fase contínua se deve provavelmente à presença de goma guar entremeada entre as cadeias de proteína. A goma guar é um carboidrato composto basicamente de cadeias lineares (Wielinga, 2000) e que, diferentemente do amido, não se organiza como um grande grânulo tridimensional.



**Figura 1.2.** Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos requeijões e especialidades lácteas comerciais: (a) amostra P1; (b) amostra P2; (c) amostra P3; (d) amostra P4; (e) amostra P5; (f) amostra P6; (g) amostra P7; (h) amostra P8; (i) amostra P9; (j) amostra P10. Aumento de 1000X, a 10kV. Todas as barras equivalem a 10  $\mu\text{m}$ .



**Figura 1.3.**  
Microscopia  
eletrônica de  
varredura (MEV)  
dos requeijões e  
especialidades  
lácteas comerciais:

(a) amostra P1;

(b) amostra P2;

(c) amostra P3;

(d) amostra P4;

(e) amostra P5;

(f) amostra P6;

(g) amostra P7;

(h) amostra P8;

(i) amostra P9;

(j) amostra P10.

Aumento de 2000X,

a 10kV. Todas as

barras equivalem a

10  $\mu\text{m}$ . As setas

pretas cheias

indicam os glóbulos

de gordura; as

setas brancas

mostram as

partículas de

amido; a seta preta

pontilhada mostra a

presença de cadeias

poliméricas.



Na amostra P8, a estrutura observada foi bastante parecida com a da amostra P5, mas os grânulos de amido foram maiores, o que indica que o tipo de amido utilizado foi diferente. Além do amido, a amostra P8 teve a adição de maltodextrina, que é um derivado do amido com menor tamanho de cadeia (Murphy, 2000). Assim como a goma guar na amostra P5 e o CMC nas amostras P7 e P9, a maltodextrina deve ter sido a responsável pelo aspecto granuloso da estrutura observada na amostra P8.

A especialidade láctea que apresentou a microestrutura menos parecida com a de um requeijão tradicional foi a P10. Como mostra a Figura 1.3, os glóbulos de gordura foram bem maiores que os observados nas demais amostras. Além disso, é possível distinguir várias partículas de formato esférico, envoltas por uma série de "fios". Essas partículas correspondem a grânulos de amilopectina intumescidos, e os "fios" que os recobrem correspondem a cadeias de amilose que foram extraídas do grânulo nativo durante o processo de gelatinização (Lewis, 1981; Heertje, 1993). Obviamente, as diferenças de forma e aparência evidenciam que o amido modificado utilizado em P10 foi bastante diferente daqueles utilizados em P5, P6 e P8. Embora não seja possível determinar exatamente qual o tipo de amido utilizado, a microestrutura observada na amostra P10 é semelhante à obtida por Lewis (1981) para amido de milho modificado por hidrólise ácida e aquecido até a temperatura de gelatinização. Em algumas regiões da amostra P10 é possível observar, ainda, cadeias poliméricas ligadas à matriz protéica (ver Figura 1.3), que provavelmente são cadeias de carboximetilcelulose.

### **3.4. Tamanho de partículas**

A Tabela 1.3 mostra o tamanho médio das partículas ( $D(3,2)$ ) para os requeijões cremosos e especialidades lácteas comerciais, e a Figura 1.4 mostra a distribuição de tamanho das partículas para as mesmas amostras. Houve diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre o tamanho de partícula dos produtos avaliados, sendo que a amostra P10 apresentou o maior diâmetro médio, seguida das amostras P8 e P1 e das amostras P2, P4 e P6. As amostras P3, P5,

P7 e P9, por outro lado, foram as que apresentaram o menor tamanho de partícula.

**Tabela 1.3.** Tamanho de partícula médio (n=3) para os requeijões cremosos (amostras P1 a P4) e especialidades lácteas (amostras P5 a P10).

Amostra	D (3,2) (µm)
<b>P1</b>	3,22 <sup>b</sup> (6,0)
<b>P2</b>	1,80 <sup>c</sup> (0,5)
<b>P3</b>	0,51 <sup>d</sup> (25,0)
<b>P4</b>	1,44 <sup>cd</sup> (30,7)
<b>P5</b>	0,71 <sup>d</sup> (20,8)
<b>P6</b>	1,48 <sup>cd</sup> (9,2)
<b>P7</b>	0,71 <sup>d</sup> (0,3)
<b>P8</b>	3,75 <sup>ab</sup> (5,4)
<b>P9</b>	0,72 <sup>d</sup> (9,8)
<b>P10</b>	4,79 <sup>a</sup> (11,6)

\* Médias com letras iguais, na mesma coluna, não diferem significativamente entre si (p>0,05).

\*\*Os valores entre parênteses indicam o coeficiente de variação (CV) em porcentagem, calculado como CV = (DP/µ).100, onde DP=desvio padrão e µ=média dos lotes avaliados.

Entre os requeijões cremosos (P1 a P4), o tamanho das partículas teve relação com o diâmetro dos glóbulos de gordura. A amostra P1 foi a que apresentou o maior valor de D(3,2), seguida das amostras P2 e P4, o que condiz com o que foi observado na microestrutura (Figuras 1.2 e 1.3). A distribuição de tamanho das partículas (ver Figura 1.4a) também é condizente com o que foi observado na microestrutura: na amostra P3, há um grande número de glóbulos de gordura pequenos e uma pequena quantidade de glóbulos de gordura grandes, enquanto nas amostras P1, P2 e P4 predominam

os glóbulos de maior diâmetro. Na média, a amostra P3 apresentou glóbulos de gordura bem menores que os demais requeijões.

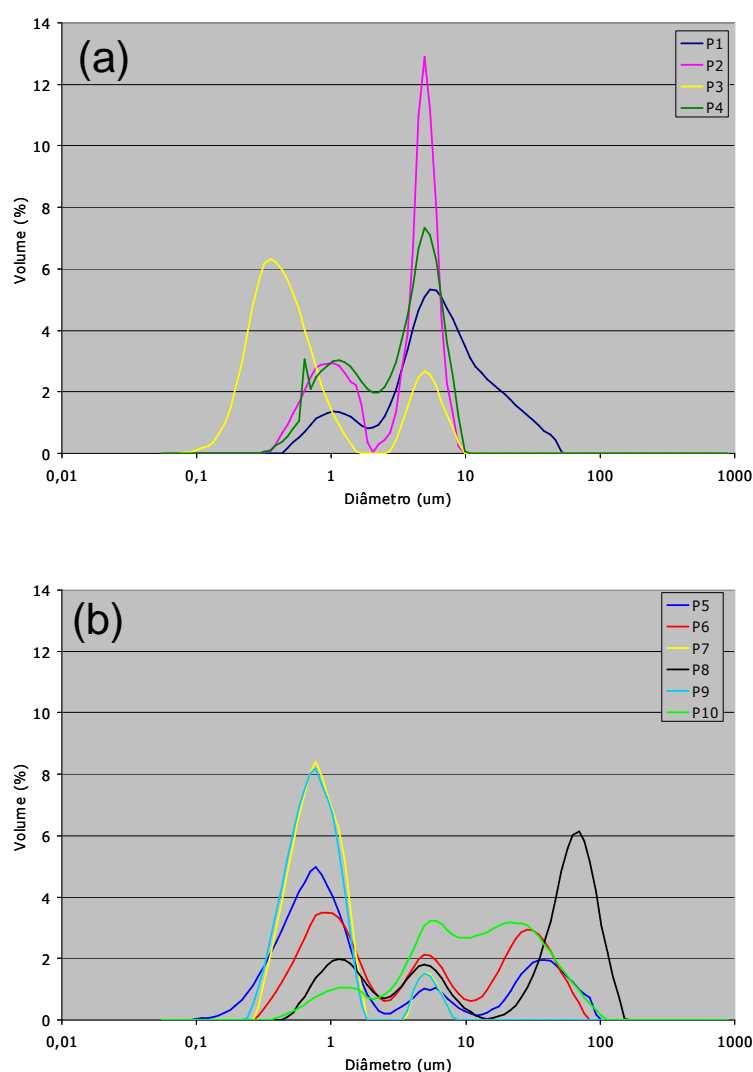
Entre as especialidades lácteas, com exceção das amostras P7 e P9, não foi possível estabelecer uma relação entre o tamanho das partículas e o diâmetro dos glóbulos de gordura. Isso se deveu à presença de grânulos de amido, que também foram detectados na análise de tamanho de partícula, como evidencia o terceiro pico observado na Figura 1.4b para as amostras P5, P6, P8 e P10.

No caso das especialidades P7 e P9, grânulos de amido não foram observados na microestrutura. Como esperado, a distribuição de tamanho das partículas só resultou em dois picos (Figura 1.4b), situação semelhante à verificada para os requeijões cremosos (Figura 1.4a). Assim sendo, pode-se afirmar que, para essas amostras, o tamanho de partícula medido ( $D(3,2)$ ) corresponde ao diâmetro médio dos glóbulos de gordura.

No caso da amostra P6, embora a microestrutura tenha evidenciado que o tamanho dos glóbulos de gordura foi menor que o da amostra P4 (ver Figuras 1.2 e 1.3), não houve diferença estatística significativa ( $p > 0,05$ ) entre elas em relação a  $D(3,2)$  (Tabela 1.3). Situação semelhante ocorreu com a amostra P8: apesar de os glóbulos de gordura visualizados na microestrutura terem sido muito pequenos (similares aos de P7 e P9), o valor obtido para  $D(3,2)$  foi um dos mais altos. Isso está relacionado à presença de grânulos de amido em P6 e P8, que aumentou o diâmetro médio das partículas medido instrumentalmente. No caso de P8, os grânulos de amido foram bem maiores que os observados em P6 (ver Figura 1.3), o que justifica o maior valor médio de tamanho de partícula obtido para essa amostra (Tabela 1.3).

Para as especialidades P5 e P10, a presença dos grânulos de amido não parece ter impedido a associação entre o diâmetro dos glóbulos de gordura e o tamanho das partículas  $D(3,2)$ , já que o resultado obtido na análise instrumental de tamanho de partícula (Tabela 1.3) foi condizente com o que foi

observado na microestrutura. No caso da amostra P10, isso se deveu ao fato de o diâmetro dos glóbulos de gordura ter sido muito parecido com o diâmetro dos grânulos de amido, o que fica evidente quando se avalia a distribuição de tamanhos de partícula desse produto (Figura 1.4b) e verifica-se que o segundo e o terceiro pico se confundem. No caso da amostra P5, a Figura 1.4b mostra que os grânulos de amido (terceiro pico) ocuparam menor fração volumétrica que nos demais produtos, o que mostra que a quantidade de amido utilizada foi menor nessa amostra, e, portanto, sua influência no cálculo de  $D(3,2)$  também foi menor.



**Figura 1.4.**

Distribuição de tamanho das partículas: (a) para os requeijões cremosos comerciais (amostras P1 a P4); (b) para as especialidades lácteas comerciais (amostras P5 a P10). Os dados são referentes ao segundo lote analisado.

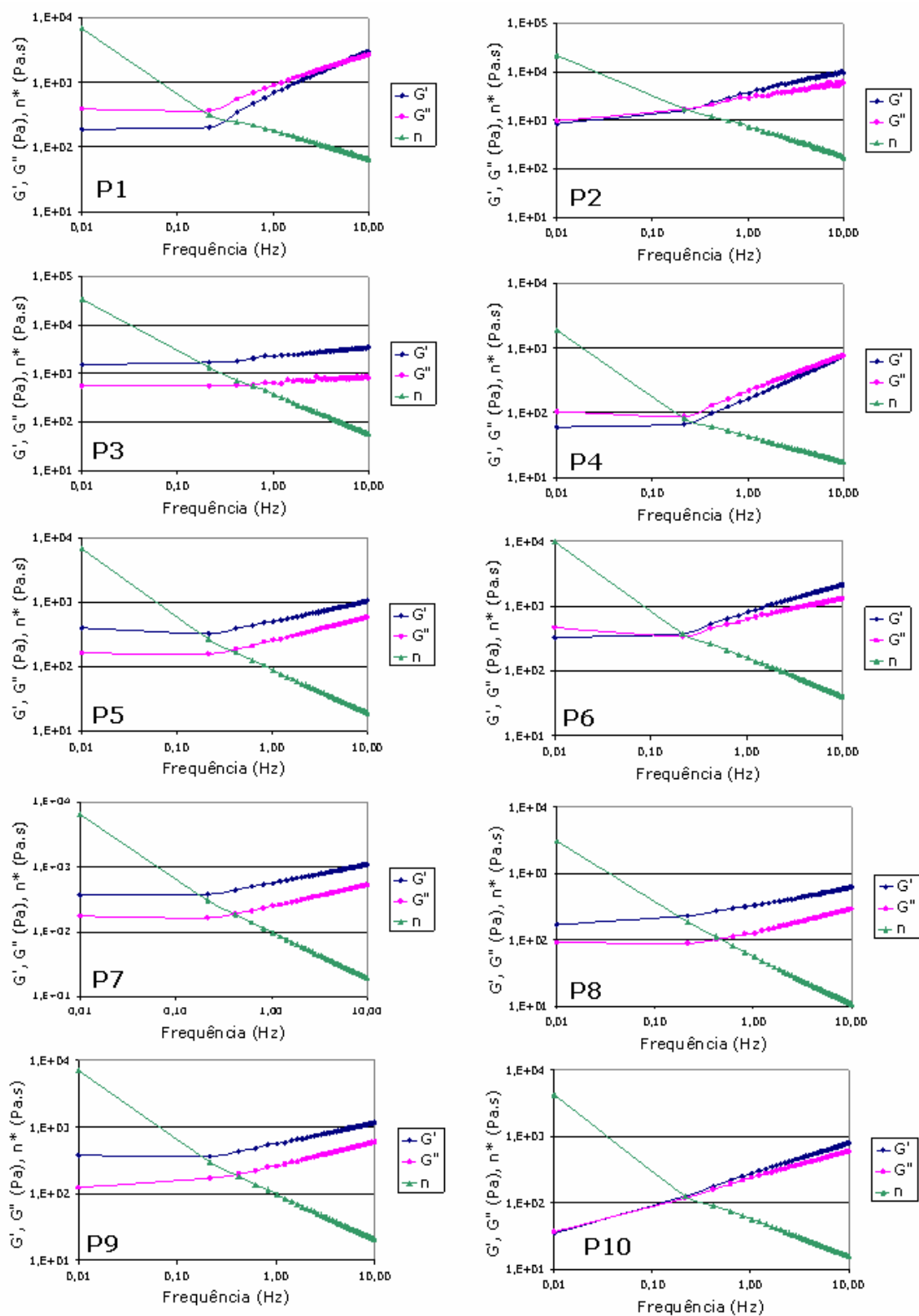
### **3.5. Propriedades Reológicas**

#### **3.5.1. Testes oscilatórios**

A Figura 1.5 mostra o espectro mecânico dos requeijões cremosos e especialidades lácteas comerciais.

As amostras P3, P5, P7, P8 e P9 apresentaram comportamento típico de um gel fraco:  $G'$  foi maior que  $G''$  em toda a faixa de frequência, sendo que ambos os módulos foram pouco dependentes da frequência, e  $\eta^*$  decaiu fortemente com o aumento da frequência (Morris, 1984). Nas amostras P5, P7, P8 e P9, esse comportamento está relacionado à adição de amido e/ou goma guar e/ou CMC e/ou concentrado protéico de soro. Esses ingredientes formam géis durante o processamento, imobilizando grande quantidade de água. Como consequência, as moléculas têm menos mobilidade, e por isso o produto apresenta características mais de sólido que de líquido ( $G' > G''$ ). No caso da amostra P3, como não houve adição de hidrocolóides, o comportamento típico de gel fraco pode ser explicado pelo seu baixo teor de Ca solúvel/ Ca total (Tabela 1.2) e pelo pequeno tamanho de seus glóbulos de gordura (Tabela 1.3). A baixa proporção de cálcio solúvel indica que a maior parte do cálcio está ligada à micela de caseína, na forma de fosfato de cálcio coloidal. Isso significa que as interações protéicas são mais fortes, o que dificulta o escoamento e faz com que a rede se comporte como um gel. O pequeno diâmetro de glóbulos de gordura apresentado por P3 tem efeito semelhante, já que, em queijos processados, os glóbulos de gordura emulsificados funcionam como grandes unidades protéicas que são incorporadas à rede de caseína e aumentam a força do gel (Guinee, 2003). Quanto menor o diâmetro dos glóbulos, maior a área superficial e a quantidade de ligações proteína-proteína (Lee *et al.*, 2004), o que torna a rede mais estruturada.





**Figura 1.5.** Espectro mecânico dos requeijões cremosos (P1 a P4) e especialidades lácteas (P5 a P10) comerciais. Os resultados referem-se ao segundo lote analisado.

As amostras P1, P2, P4, P6 e P10, por outro lado, apresentaram comportamento típico de soluções concentradas:  $G''$  foi maior que  $G'$  a baixas frequências,  $G'$  foi maior que  $G''$  a frequências mais altas e  $\eta^*$  apresentou forte dependência da frequência (Morris, 1984). Esse comportamento reflete o tempo necessário para que ocorram rearranjos moleculares. Em frequências mais elevadas, as ligações intermoleculares não têm tempo suficiente para se desfazer durante o período de oscilação, e por isso a rede se comporta como um gel, apresentando características mais de sólido que de líquido ( $G' > G''$ ). Em frequências menores, as cadeias moleculares têm tempo suficiente para sofrer rearranjos e fluir (Morris, 1984).

A frequência em que ocorreu a transição (quando  $G'$  passou a ser maior que  $G''$ ) foi menor nas amostras P10 e P6 e maior nas amostras P2, P1 e P4. Em geral, quanto menor a frequência em que ocorre a transição, mais fortes são as interações moleculares ou menor é a mobilidade das moléculas, já que o produto tem mais dificuldade para fluir. Nas amostras P6 e P10, houve adição de amido e amido + CMC, que conseguem ligar um grande volume de água, diminuindo dessa forma a mobilidade molecular. Vale ressaltar que, nesse caso, a adição de hidrocolóides não foi suficiente para que os produtos se comportassem como géis fracos, como ocorreu com as demais especialidades lácteas, o que deve estar associado a diferenças no tipo e/ou na quantidade do hidrocolóide adicionado.

Nos requeijões P1, P4 e P2, como não houve adição de nenhum tipo de espessante ou regulador de textura, a mobilidade das moléculas foi maior, com a transição de  $G''$  para  $G'$  ocorrendo a frequências mais altas. Entre essas três amostras, a frequência de transição aumentou na sequência  $P2 < P1 < P4$ , indicando que as interações protéicas foram mais fortes em P2 que em P4. Esse resultado está relacionado ao teor de caseína, que aumentou na sequência  $P4 < P1 \leq P2$  (ver Tabela 1.2). Em geral, maiores concentrações de caseína estão associadas a uma matriz protéica com maior número de ligações intra e intermoleculares (Fox *et al.*, 2000b).

A Tabela 1.4 mostra os valores médios do módulo de armazenamento, módulo de dissipação, viscosidade complexa e ângulo de fase para os requeijões cremosos e especialidades lácteas comerciais. Houve diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre as amostras em relação a todos os parâmetros avaliados.

**Tabela 1.4.** Valores médios ( $n=3$ ) dos parâmetros  $G'$  (módulo de armazenamento),  $G''$  (módulo de dissipação),  $\eta^*$  (viscosidade complexa) e  $G''/G'$  (ângulo de fase) obtidos nos ensaios oscilatórios, para os requeijões cremosos (amostras P1 a P4) e especialidades lácteas (amostras P5 a P10) comerciais. Os valores se referem à frequência de 5,11 Hz.

Amostra	$G'$ (Pa)	$G''$ (Pa)	$\eta^*$ (Pa.s)	$G''/G'$ (°)
<b>P1</b>	1617 <sup>ab</sup> (21,1)	1602 <sup>ab</sup> (22,1)	71,0 <sup>ab</sup> (21,2)	0,99 <sup>a</sup> (6,9)
<b>P2</b>	3712 <sup>a</sup> (93,0)	2709 <sup>a</sup> (78,3)	135,6 <sup>a</sup> (82,9)	0,83 <sup>ab</sup> (22,0)
<b>P3</b>	2665 <sup>ab</sup> (19,3)	719 <sup>b</sup> (13,5)	86,0 <sup>ab</sup> (18,9)	0,27 <sup>d</sup> (7,9)
<b>P4</b>	1047 <sup>ab</sup> (65,9)	919 <sup>ab</sup> (48,1)	43,5 <sup>ab</sup> (57,9)	0,95 <sup>a</sup> (18,4)
<b>P5</b>	1508 <sup>ab</sup> (42,9)	644 <sup>b</sup> (26,8)	51,3 <sup>ab</sup> (39,4)	0,46 <sup>cd</sup> (25,1)
<b>P6</b>	1065 <sup>ab</sup> (48,9)	801 <sup>ab</sup> (27,5)	41,7 <sup>ab</sup> (41,1)	0,80 <sup>ab</sup> (20,0)
<b>P7</b>	653 <sup>b</sup> (32,1)	350 <sup>b</sup> (20,7)	23,1 <sup>b</sup> (29,0)	0,55 <sup>bcd</sup> (17,4)
<b>P8</b>	443 <sup>b</sup> (46,7)	184 <sup>b</sup> (58,6)	14,9 <sup>b</sup> (48,1)	0,39 <sup>cd</sup> (22,6)
<b>P9</b>	573 <sup>b</sup> (55,4)	324 <sup>b</sup> (38,2)	20,6 <sup>b</sup> (51,0)	0,60 <sup>bcd</sup> (15,4)
<b>P10</b>	687 <sup>b</sup> (16,0)	464 <sup>b</sup> (3,4)	25,9 <sup>b</sup> (11,2)	0,69 <sup>abc</sup> (15,3)

<sup>a,b,c</sup> Médias com letras iguais, na mesma coluna, não diferem significativamente entre si ( $p > 0,05$ ).

\*Os valores entre parênteses indicam o coeficiente de variação (CV) em porcentagem, calculado como  $CV = (DP/\mu) \cdot 100$ , onde DP=desvio padrão e  $\mu$ =média dos lotes avaliados.

Um valor alto para o ângulo de fase indica que a rede protéica é menos estruturada, com menor número de ligações, ou que as moléculas têm maior mobilidade, de modo que o produto tem mais facilidade para fluir. De modo geral, as amostras que apresentaram os maiores ângulos de fase (P1, P4, P2,

P6 e P10) foram também as que tiveram comportamento típico de soluções concentradas (Figura 1.5). Por outro lado, as amostras que se comportaram como géis fracos (P3, P5, P7, P8 e P9) apresentaram menores valores para  $G''/G'$ .

A amostra P2 apresentou valores de  $G'$  (módulo elástico) e  $\eta^*$  (viscosidade complexa) significativamente maiores ( $p < 0,05$ ) que as amostras P7, P8, P9 e P10, sendo que os demais produtos avaliados apresentaram valores intermediários para esses parâmetros. Em queijos processados, a viscosidade e a elasticidade são atribuídas principalmente a interações e forças de atração intermoleculares entre as partículas de proteína (Dimitreli & Thomareis, 2004; Fox *et al.*, 2000b). O módulo elástico e a viscosidade aparente tiveram correlação principalmente com os teores de caseína e caseína/ gordura (ver Tabela 1.2), já que a amostra P2 foi a que apresentou o maior teor caseíco e as amostras P7, P8, P9 e P10 foram as que apresentaram os menores teores de caseína e caseína/ gordura. De acordo com Fox *et al.* (2000b), o aumento na concentração de caseína na matriz protéica aumenta as interações intra e intermoleculares, resultando em queijos mais elásticos, enquanto a diminuição da proporção caseína/ gordura tem o efeito contrário. Outro fator que influenciou os parâmetros  $G'$  e  $\eta^*$  foi o teor de umidade, que, de modo geral, foi maior para P7, P8, P9 e P10 e menor para P2. Em queijos, a água atua como um plasticizante, diminuindo a firmeza e a elasticidade (Fox *et al.*, 2000b).

Os valores obtidos para o módulo viscoso ( $G''$ ) também tiveram correlação com os teores de caseína e umidade, sendo que as amostras que apresentaram menos caseína e maior umidade (P5, P7, P8, P9 e P10) apresentaram também os menores valores para  $G''$ .

De modo geral, os valores de  $G'$ ,  $G''$  e  $\eta^*$  apresentaram correlação essencialmente com o nível de interações da matriz de caseína, aumentando com o aumento da quantidade e da força das ligações proteína-proteína. A adição de amido e outros hidrocolóides não influenciaram o módulo viscoso, o

módulo elástico e a viscosidade aparente, o que comprova que esses ingredientes não participam ativamente da rede protéica. Nas especialidades lácteas avaliadas, o único papel desempenhado pelos hidrocolóides foi imobilizar a água livre, o que acabou resultando em um comportamento viscoelástico diferente do apresentado pela maioria dos requeijões cremosos tradicionais.

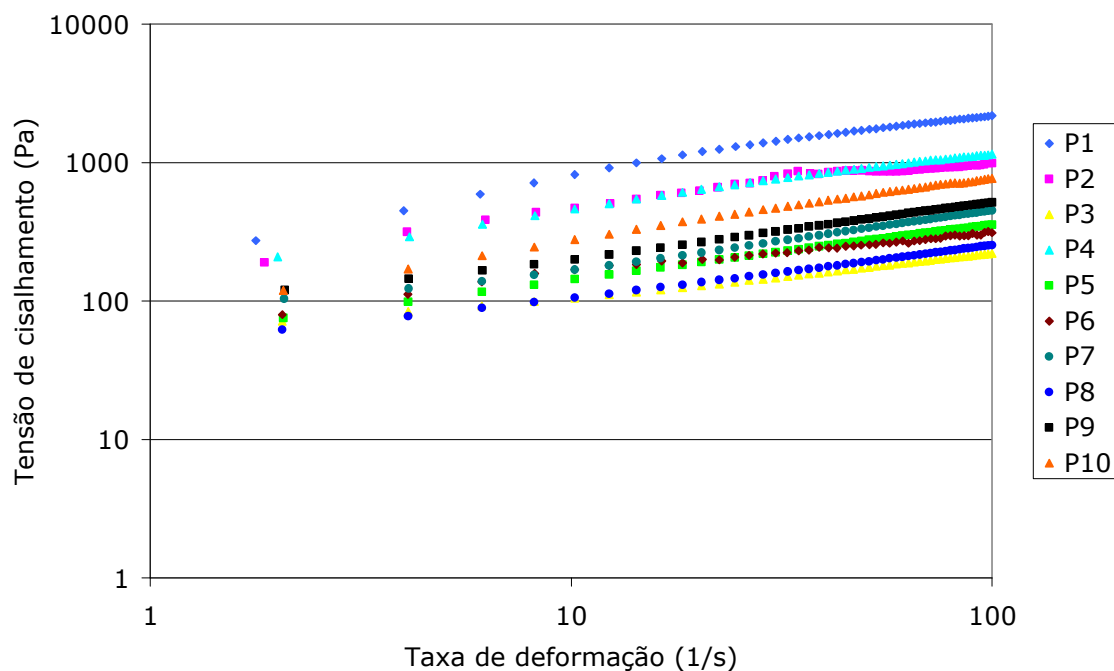
### **3.5.2. Testes rotacionais**

Os dados de tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) em função da taxa de deformação ( $dy/dt$ ) obtidos para a terceira varredura de tensão de cisalhamento, quando o regime permanente é atingido, foram ajustados ao modelo da lei da potência  $\tau = k.(dy/dt)^n$ , onde  $k$  é o índice de consistência e  $n$  é o índice de comportamento. Valores de  $n < 1$  caracterizam o comportamento de fluidos pseudoplásticos (Lee *et al.*, 2004).

A Figura 1.6 mostra as curvas típicas de escoamento em estado estacionário ( $\tau$  *versus*  $dy/dt$ ) obtidas para a terceira varredura de tensão de cisalhamento.

A Tabela 1.5 mostra os valores médios dos índices de comportamento e de consistência obtidos das curvas de fluxo de amostras de requeijões cremosos e especialidades lácteas comerciais. Houve diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre as amostras em relação a todos os parâmetros avaliados.

Todas as amostras comerciais apresentaram índices de comportamento menores que 1, indicando que a viscosidade aparente diminuiu com o aumento da taxa de cisalhamento aplicada. Esse resultado era esperado, uma vez que, nos queijos processados, as moléculas de cadeia longa (proteínas) tendem a se orientar na direção do movimento do fluido, diminuindo, portanto, a resistência ao escoamento (isto é, a viscosidade) (Damodaran, 1997).



**Figura 1.6.** Tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação para os requeijões cremosos (P1 a P4) e especialidades lácteas (P5 a P10) comerciais. Os resultados referem-se ao segundo lote analisado.

A amostra P3 foi a que apresentou o menor valor para o índice de comportamento  $n$ , indicando uma maior pseudoplasticidade. Isso significa que, nessa amostra, as macromoléculas têm menos facilidade em se orientar na direção do fluxo. Esse resultado está relacionado à sua baixa % Ca solúvel/ Ca total, que mostra que a rede caseína está mais agregada, já que boa parte do cálcio presente está ligado à rede protéica, na forma de fosfato de cálcio coloidal. Como consequência, a quantidade de interações protéicas, e provavelmente de ligações cruzadas, é maior, o que aumenta a resistência ao escoamento. Outro fator que contribuiu para o baixo valor de  $n$  encontrado na amostra 3 foi o pequeno tamanho das partículas de gordura dessa amostra (ver Tabela 1.3). Os glóbulos de gordura emulsificados funcionam como unidades protéicas que são incorporadas à rede de caseína e aumentam a força do gel (Guinee, 2003). Quanto menor o diâmetro dos glóbulos, maior a área superficial e a quantidade de ligações proteína-proteína (Lee *et al.*, 2004),

o que tornou a rede mais firme e estruturada, de modo que as moléculas de proteína tiveram menos facilidade para se orientar na direção do fluxo.

**Tabela 1.5.** Valores médios (n=3) dos parâmetros n (índice de comportamento), k (índice de consistência) e  $R^2$  (índice de determinação) obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais ao modelo da lei da potência\*, para os requeijões cremosos (amostras P1 a P4) e especialidades lácteas (amostras P5 a P10) comerciais.

Amostra	n	k (Pa.s <sup>n</sup> )	R <sup>2</sup>
<b>P1</b>	0,43 <sup>a</sup> (11,6)	270,3 <sup>ab</sup> (34,6)	0,995
<b>P2</b>	0,33 <sup>abc</sup> (12,1)	366,7 <sup>a</sup> (38,6)	0,985
<b>P3</b>	0,26 <sup>c</sup> (30,0)	80,1 <sup>c</sup> (54,1)	0,989
<b>P4</b>	0,39 <sup>ab</sup> (12,2)	186,5 <sup>bc</sup> (33,6)	0,997
<b>P5</b>	0,36 <sup>abc</sup> (8,0)	74,9 <sup>c</sup> (28,7)	0,998
<b>P6</b>	0,29 <sup>bc</sup> (21,5)	362,4 <sup>a</sup> (1,4)	0,988
<b>P7</b>	0,41 <sup>a</sup> (3,7)	59,5 <sup>c</sup> (5,2)	0,999
<b>P8</b>	0,40 <sup>ab</sup> (6,4)	38,5 <sup>c</sup> (65,9)	0,999
<b>P9</b>	0,44 <sup>a</sup> (5,8)	53,5 <sup>c</sup> (40,9)	0,999
<b>P10</b>	0,42 <sup>a</sup> (6,1)	105,7 <sup>bc</sup> (11,1)	0,999

<sup>a,b,c</sup> Médias com letras iguais, na mesma coluna, não diferem significativamente entre si (p>0,05).

\* As curvas obtidas nos ensaios rotacionais (tensão x taxa de deformação) foram ajustadas ao modelo da lei da potência:  $\tau = k \cdot (dy/dt)^n$ , onde  $\tau$  = tensão (Pa), k = índice de consistência (Pa.s<sup>n</sup>), (dy/dt) = taxa de deformação (s<sup>-1</sup>) e n = índice de comportamento (adimensional).

\*\*Os valores entre parênteses indicam o coeficiente de variação (CV) em porcentagem, calculado como CV = (DP/μ).100, onde DP=desvio padrão e μ=média dos lotes avaliados.

A amostra P6 também apresentou um baixo valor para n, o que está ligado ao seu alto teor de caseína/ gordura (Tabela 1.2), que aumenta a concentração relativa de caseína na matriz protéica e conseqüentemente a quantidade de interações protéicas, dificultando o escoamento.

De maneira geral, com exceção de P6, as especialidades lácteas apresentaram índices de comportamento mais altos e, portanto, menor pseudoplasticidade. Isso significa que, apesar da imobilização da água proporcionada pela presença de hidrocolóides, durante o escoamento a altas deformações as cadeias de macromoléculas conseguiram se orientar na direção do fluxo, já que a quantidade de interações protéicas não aumentou com o uso desse tipo de ingrediente.

Entre os requeijões cremosos, P2 e P4 apresentaram valores de  $n$  relativamente altos, porém menores que os apresentados pelas especialidades lácteas, o que está associado com os maiores teores de caseína e caseína/gordura desses produtos em relação aos análogos (Tabela 1.2). Por outro lado, a amostra P1, embora também tenha apresentado uma proporção elevada de caseína e caseína/gordura, tendeu a apresentar um valor de  $n$  maior que o de P2 e P4, o que provavelmente teve relação com o maior diâmetro de glóbulo de gordura apresentado por essa amostra (Tabela 1.3), já que, como já explicado, um menor grau de emulsificação da gordura resulta em menor quantidade de interações protéicas, o que facilita a orientação das moléculas na direção do fluxo.

O índice de consistência ( $k$ ) está relacionado à viscosidade, que, em queijos processados, é atribuída principalmente a interações e forças de atração intermoleculares entre as partículas de proteína (Dimitreli & Thomareis, 2004). Isso significa que, quanto maiores os teores de caseína e caseína/gordura, maior o índice de consistência. Além disso, quanto mais água houver entre as partículas de proteína, maior a distância entre elas, e menor o índice de consistência (Dimitreli *et al.*, 2005). De fato, entre as amostras avaliadas, o índice de consistência foi menor para aquelas que apresentaram os menores teores de caseína e/ou caseína/gordura e os maiores teores de umidade (P3, P5, P7, P8 e P9) (ver Tabela 1.2).



### 3.6. Capacidade de Derretimento

A Tabela 1.6 mostra os fluxos de queijo para os requeijões cremosos e especialidades lácteas comerciais. Houve diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre os produtos avaliados em relação ao fluxo de queijo, sendo que as amostras P1, P2 e P6 apresentaram fluxos de queijo maiores que P3, P5, P7, P8 e P9.

**Tabela 1.6.** Fluxos de queijo médios ( $n=3$ ) para os requeijões cremosos (amostras P1 a P4) e especialidades lácteas (amostras P5 a P10).

Amostra	Fluxo de queijo (cm)
P1	12,1 <sup>a</sup> (2,0)
P2	12,4 <sup>a</sup> (12,1)
P3	2,5 <sup>b</sup> (55,7)
P4	6,8 <sup>ab</sup> (28,5)
P5	2,4 <sup>b</sup> (16,1)
P6	12,7 <sup>a</sup> (53,1)
P7	2,8 <sup>b</sup> (34,8)
P8	1,9 <sup>b</sup> (45,8)
P9	3,7 <sup>b</sup> (32,1)
P10	7,0 <sup>ab</sup> (59,1)

\* Médias com letras iguais, na mesma coluna, não diferem significativamente entre si ( $p > 0,05$ ).

\*\*Os valores entre parênteses indicam o coeficiente de variação (CV) em porcentagem, calculado como  $CV = (DP/\mu) \cdot 100$ , onde DP=desvio padrão e  $\mu$ =média dos lotes avaliados.

O derretimento pode ser definido como a capacidade do queijo de fluir sob aquecimento (Lucey *et al.*, 2003). A capacidade de derretimento de queijos é influenciada por uma série de fatores, entre os quais se pode citar: o número e a força das interações caseína-caseína, os teores de gordura e

proteína, o grau de emulsificação da gordura, a presença de proteínas do soro, o pH e o teor cálcio solúvel/cálcio total (Lucey *et al.*, 2003; Guinee *et al.*, 2004; Guinee & Kilcawley, 2004).

Entre as amostras P1 a P4, o índice de derretimento aumentou na seguinte seqüência:  $P3 \leq P4 \leq P1, P2$ . O menor derretimento da amostra P3 em relação às demais está provavelmente associado ao menor tamanho de glóbulos de gordura (Tabela 1.3) e ao menor teor de cálcio solúvel/ cálcio total (Tabela 1.2) apresentados por esse produto. Uma menor porcentagem de Ca solúvel/ Ca total indica que a rede de para-caseína está mais agregada, já que boa parte do cálcio presente está ligado à rede protéica, na forma de fosfato de cálcio coloidal. Isso significa que a caseína está menos dispersa e, portanto, a quantidade de interações protéicas é maior, o que resulta num menor índice de derretimento (Lucey *et al.*, 2003). A redução no tamanho dos glóbulos de gordura, por outro lado, geralmente resulta em queijos processados com menor tendência a fluir durante o aquecimento (Savello *et al.*, 1989; Guinee *et al.*, 2004). Como explicado anteriormente, os glóbulos de gordura emulsificados, cobertos por uma fina camada de caseína, funcionam como grandes partículas de proteína (ou pseudo-proteína), que são incorporadas à rede protéica (Guinee *et al.*, 2004; Lee *et al.*, 2004; Shirashoji *et al.*, 2006). Esses glóbulos emulsificados são geralmente termooestáveis, o que se reflete na sua baixa tendência a coalescer durante o reaquecimento (Guinee *et al.*, 2000). Quanto menor o diâmetro dos glóbulos, maior a área superficial e, portanto, maior a quantidade de ligações proteína-proteína capaz de estabilizá-los dentro da matriz protéica. Como o número de interações na rede caseína é maior, o produto apresenta menor capacidade de derretimento (Shirashoji *et al.*, 2006).

A amostra P4, por outro lado, apresentou índice de derretimento intermediário entre P3 e P1, P2. Esse resultado está relacionado ao seu teor de cálcio solúvel/ cálcio total (Tabela 1.2), que também apresentou valores intermediários entre as amostras P3 e P1, P2.

Entre as especialidades lácteas estudadas, com exceção das amostras P6 e P10, o índice de derretimento foi menor que o apresentado pelos requeijões cremosos P1, P2 e P4. Isso está associado ao uso de amidos e outros hidrocolóides, que são adicionados com o objetivo de aumentar a estabilidade graças à sua excelente capacidade de ligar água e de gelificação (Guinee *et al.*, 2004). Em geral, os géis de amido dificultam o fluxo de queijos durante o aquecimento (Guinee *et al.*, 2004), o que pode ser atribuído ao aumento da viscosidade e à redução da mobilidade das moléculas em função do aumento do volume de água ligada. Nas amostras P7 e P9, a adição de concentrado protéico de soro também deve ter influenciado o derretimento, já que as proteínas do soro gelificam a altas temperaturas (Guinee *et al.*, 2004). Outros fatores que devem ter contribuído para reduzir a capacidade de derretimento das especialidades lácteas P5, P7, P8 e P9 foram o teor de gordura (Tabela 1.2) e o tamanho dos glóbulos de gordura (Figura 1.3), que foram menores nesses produtos que em P1, P2 e P4.

No caso da amostra P10, o maior índice de derretimento observado em relação às demais especialidades lácteas está provavelmente relacionado ao seu maior tamanho de partículas de gordura (Tabela 1.3), ao seu baixo teor de cálcio total e à sua maior porcentagem de Ca solúvel/ Ca total (Tabela 1.2), que, em última análise, resultaram em menor quantidade de interações proteína-proteína, facilitando o fluxo durante o aquecimento.

O maior índice de derretimento da amostra P6 em relação às outras especialidades lácteas pode ser explicado, em parte, pelo seu maior teor de gordura e maior % de Ca solúvel/ Ca total (Tabela 1.2). No entanto, apenas esses fatores não são suficientes para justificar o alto fluxo de queijo obtido para P6, já que a amostra P10 apresentou valores semelhantes para esses parâmetros e um índice de derretimento menor que o de P6. Uma possível explicação para esse resultado é que a quantidade de amido adicionada a P6 foi menor que a adicionada às demais especialidades. Embora o fabricante não disponibilize esse tipo de informação, a avaliação da composição química dos produtos (Tabela 1.2) possibilita chegar a essa conclusão, já que a amostra P6

apresentou teor de proteína bem mais elevado que as outras especialidades lácteas.

### 3.7. Avaliação Instrumental da Cor

Os resultados obtidos na avaliação instrumental da cor são apresentados na Tabela 1.7. Houve diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre os produtos testados em relação a todos os parâmetros de cor avaliados.

**Tabela 1.7.** Valores médios ( $n=2$ ) dos parâmetros  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $L^*$  e WI CIE (índice de brancura) para os requeijões cremosos (amostras P1 a P4) e especialidades lácteas (amostras P5 a P10).

Amostra	$a^*$	$b^*$	$L^*$	WI CIE
<b>P1</b>	0,52 <sup>a</sup> (32,9)	17,05 <sup>a</sup> (9,9)	83,86 <sup>d</sup> (3,1)	-23,10 <sup>e</sup> (15,4)
<b>P2</b>	0,61 <sup>a</sup> (42,0)	15,31 <sup>ab</sup> (14,7)	84,64 <sup>cd</sup> (3,2)	2,07 <sup>d</sup> (21,8)
<b>P3</b>	0,19 <sup>ab</sup> (72,7)	11,48 <sup>cd</sup> (1,3)	86,24 <sup>ab</sup> (1,8)	15,08 <sup>bc</sup> (33,0)
<b>P4</b>	0,24 <sup>ab</sup> (127,1)	13,09 <sup>bc</sup> (6,2)	85,62 <sup>bc</sup> (1,9)	9,26 <sup>c</sup> (32,7)
<b>P5</b>	0,21 <sup>ab</sup> (66,1)	12,09 <sup>cd</sup> (2,6)	86,16 <sup>bc</sup> (1,9)	10,20 <sup>c</sup> (26,8)
<b>P6</b>	-0,20 <sup>b</sup> (185,0)	11,32 <sup>cd</sup> (13,2)	85,84 <sup>bc</sup> (2,1)	22,90 <sup>b</sup> (64,3)
<b>P7</b>	0,00 <sup>ab</sup> (107,5)	10,32 <sup>d</sup> (7,3)	86,28 <sup>ab</sup> (2,1)	24,96 <sup>b</sup> (91,3)
<b>P8</b>	-0,24 <sup>b</sup> (90,4)	8,71 <sup>e</sup> (18,2)	86,78 <sup>ab</sup> (1,8)	37,65 <sup>a</sup> (86,7)
<b>P9</b>	-0,01 <sup>ab</sup> (119,8)	10,21 <sup>d</sup> (4,4)	86,10 <sup>ab</sup> (1,9)	22,62 <sup>b</sup> (96,2)
<b>P10</b>	-0,27 <sup>b</sup> (59,3)	13,68 <sup>bc</sup> (3,3)	83,52 <sup>d</sup> (1,8)	-5,53 <sup>d</sup> (35,1)

<sup>a,b,c,d,f</sup> Médias com letras iguais, na mesma coluna, não diferem significativamente entre si ( $p > 0,05$ ).

\*\*Os valores entre parênteses indicam o coeficiente de variação (CV) em porcentagem, calculado como  $CV = (DP/\mu) \cdot 100$ , onde DP=desvio padrão e  $\mu$ =média dos lotes avaliados.

A cor final desenvolvida pelos produtos é a combinação dos parâmetros  $a^*$  e  $b^*$  incluindo ainda o fator luminosidade ( $L^*$ ) (McClements, 2005). Para

todas as amostras, o parâmetro  $b^*$  apresentou valores positivos, indicando uma tendência para a cor amarela. Em geral, a cor amarela é associada a alimentos com elevado teor de gordura, como é o caso do requeijão. De fato, as amostras que apresentaram menor porcentagem de gordura (Tabela 1.2) tenderam a apresentar também menores valores para o parâmetro  $b^*$ . A cor apresentada pelo produto, no entanto, também é influenciada por outros fatores, como o tipo de gordura utilizada e o tamanho dos glóbulos de gordura.

De modo geral, com exceção das amostras P3 e P10, os produtos fabricados exclusivamente com gordura láctea (P1 a P5) apresentaram menor índice de brancura (WI CIE) e maior tendência para as cores amarela (parâmetro  $b^*$ ) e vermelha (parâmetro  $a^*$ ) que os fabricados com adição de gordura vegetal (P6 a P10). A gordura do leite apresenta coloração amarelada devido à presença de pigmentos lipossolúveis, especialmente carotenóides, que são obtidos a partir da dieta do animal (Fox & McSweeney, 1998). As gorduras vegetais, por outro lado, são normalmente submetidas a um processo de refino que retira a maior parte dos pigmentos lipossolúveis presentes no óleo bruto, resultando numa coloração mais branca. Assim sendo, a substituição de parte da gordura láctea por gordura vegetal nas especialidades lácteas foi um dos fatores responsáveis pelas diferenças de cor apresentadas pelos produtos. Obviamente, como os fabricantes não informam qual a proporção dessa substituição, esse efeito pode ter sido maior ou menor, dependendo da amostra avaliada.

Outro fator que influenciou a cor dos requeijões e especialidades lácteas foi o tamanho dos glóbulos de gordura, que variou bastante entre as amostras estudadas. Apesar de possuir alto teor de gordura, no requeijão cremoso a gordura está geralmente bastante emulsificada e seus glóbulos apresentam-se com tamanho pequeno, o que aumenta a dispersão da luz e resulta em uma coloração branca levemente amarelada (Fox & McSweeney, 1998; McClements, 2005). Quando os glóbulos de gordura são muito grandes, a dispersão da luz diminui, resultando na percepção de uma coloração menos esbranquiçada.

Entre os requeijões cremosos (P1 a P4), a amostra P1 foi a que apresentou menor índice de brancura e maior valor de  $b^*$ , o que está associado a seu maior tamanho de partícula (Tabela 1.3), já que não houve diferença entre eles em relação ao teor de gordura (Tabela 1.2). A amostra P3, por outro lado, foi a que apresentou o menor tamanho de glóbulos de gordura, e, conseqüentemente, também o menor valor de  $b^*$  e o maior índice de brancura.

Entre as especialidades lácteas, a amostra P10 apresentou a maior tendência para a cor amarela e o menor índice de brancura, o que está associado ao maior diâmetro de glóbulo de gordura apresentado por essa amostra em relação às demais (ver Figura 1.3). O efeito do menor grau de emulsificação da gordura no caso do produto em questão foi tão significativo que, apesar de P10 ter um teor de gordura menor que P2 e, além disso, ter sido fabricada com gordura vegetal, seu índice de brancura foi similar ao de P2.

A amostra P8 foi, dentre todas, a que apresentou o maior índice de brancura e a menor tendência para a cor amarela ( $b^*$ ). Isso está relacionado a uma combinação de fatores que inclui: seu alto grau de emulsificação (ou menor tamanho de glóbulos de gordura); a adição de gordura vegetal; seus baixos teores de gordura e proteína; e, finalmente, seu elevado teor de amido. A amostra P8 apresentou teor de proteína extremamente baixo (ver Tabela 1.2), que foi provavelmente compensado pela adição de quantidades maiores de amido. Essa hipótese é reforçada pela maior fração volumétrica ocupada pelos grânulos de amido nesse produto, como mostra a Figura 1.4b. Dependendo do tipo de amido utilizado, seus grânulos, principalmente quando intumescidos pelo processo de gelatinização, tendem a aumentar a dispersão da luz, resultando num produto de coloração mais branca.

### 3.8. Perfil de Textura

Os resultados obtidos na avaliação instrumental da textura são apresentados na Tabela 1.8. Houve diferença significativa ( $p < 0,10$ ) entre os produtos em relação à adesividade ( $p = 0,077$ ), elasticidade ( $p = 0,001$ ) e gomosidade ( $p = 0,062$ ), mas não em relação à firmeza ( $p = 0,267$ ). De modo geral, a análise do perfil de textura não foi muito eficiente em discriminar as amostras, o que pode ser atribuído à grande variabilidade entre os lotes avaliados. Apesar disso, algumas tendências puderam ser observadas.

**Tabela 1.8.** Média ( $n=3$ ) dos parâmetros de textura para os requeijões cremosos (amostras P1 a P4) e especialidades lácteas (amostras P5 a P10).

Amostra	Firmeza (g)	Adesividade (g.s)	Elasticidade (-)	Gomosidade (-)
<b>P1</b>	53 <sup>a</sup> (47,5)	204 <sup>ab</sup> (58,0)	0,995 <sup>a</sup> (0,1)	38 <sup>b</sup> (38,3)
<b>P2</b>	123 <sup>a</sup> (16,8)	653 <sup>a</sup> (20,8)	0,996 <sup>a</sup> (0,2)	110 <sup>a</sup> (19,0)
<b>P3</b>	72 <sup>a</sup> (5,0)	257 <sup>ab</sup> (4,3)	0,925 <sup>c</sup> (3,5)	51 <sup>ab</sup> (7,4)
<b>P4</b>	83 <sup>a</sup> (85,8)	337 <sup>ab</sup> (102,3)	0,987 <sup>ab</sup> (0,1)	56 <sup>ab</sup> (80,7)
<b>P5</b>	61 <sup>a</sup> (44,8)	196 <sup>ab</sup> (62,6)	0,953 <sup>bc</sup> (0,4)	39 <sup>ab</sup> (40,6)
<b>P6</b>	66 <sup>a</sup> (41,1)	287 <sup>ab</sup> (42,4)	0,986 <sup>ab</sup> (0,0)	54 <sup>ab</sup> (38,8)
<b>P7</b>	40 <sup>a</sup> (16,0)	97 <sup>b</sup> (11,3)	0,949 <sup>bc</sup> (1,3)	28 <sup>b</sup> (18,7)
<b>P8</b>	37 <sup>a</sup> (32,4)	90 <sup>b</sup> (63,5)	0,923 <sup>c</sup> (1,1)	26 <sup>b</sup> (23,3)
<b>P9</b>	40 <sup>a</sup> (10,0)	103 <sup>b</sup> (9,6)	0,951 <sup>bc</sup> (0,4)	28 <sup>b</sup> (13,7)
<b>P10</b>	48 <sup>a</sup> (58,5)	167 <sup>ab</sup> (74,7)	0,966 <sup>bc</sup> (1,0)	37 <sup>b</sup> (55,4)

\* Médias com letras iguais, na mesma coluna, não diferem significativamente entre si ( $p > 0,10$ ).

\*\*Os valores entre parênteses indicam o coeficiente de variação (CV) em porcentagem, calculado como  $CV = (DP/\mu) \cdot 100$ , onde DP=desvio padrão e  $\mu$ =média dos lotes avaliados.

Embora não tenha havido diferença estatística significativa ( $p > 0,10$ ) entre as amostras em relação à firmeza, pode-se observar que a amostra P2 apresentou valor de firmeza muito maior que a amostra P8. Esse resultado está associado ao teor de caseína e à relação caseína/ gordura, que foram muito maiores em P2 em relação a P8, e ao teor de umidade, que foi muito menor em P2 que em P8 (ver Tabela 1.2). De acordo com Fox *et al.* (2000b), o aumento da relação caseína/gordura e da concentração de caseína na matriz protéica resulta em queijos mais elásticos e mais firmes. A água, por outro lado, atua como plasticizante, diminuindo a firmeza e a elasticidade.

Ainda em relação à firmeza, as amostras P3, P4, P5 e P6 tenderam a apresentar maiores valores que P7, P8, P9 e P10, o que está associado à relação caseína/ gordura, que também tendeu a ser maior em P3, P4, P5 e P6 (ver Tabela 1.2).

No que diz respeito à elasticidade, as amostras P3 e P8 apresentaram valores significativamente mais baixos ( $p < 0,10$ ) que as amostras P1, P2, P4 e P6. No caso da amostra P8, esse resultado está associado ao seu teor protéico e ao seu conteúdo de umidade, que foram, respectivamente, mais baixo e mais alto que os encontrados em P1, P2, P4 e P6 (ver Tabela 1.2). No caso da amostra P3, a menor elasticidade está relacionada ao teor de caseína, que foi ligeiramente menor que nas amostras P1, P2, P4 e P6, e, principalmente, ao teor de sal/ umidade, que foi significativamente menor que o dos outros produtos avaliados. Segundo Fox *et al.* (2000b), a redução nos níveis de sal/ umidade, mantendo os demais parâmetros de composição aproximadamente constantes, resulta na diminuição da elasticidade.

A gomosidade é definida como a energia requerida para desintegrar o alimento até o ponto ideal para a deglutição (Fox *et al.*, 2000b). De maneira geral, os mesmos parâmetros que influenciam a firmeza têm impacto também sobre a gomosidade, já que a energia necessária para desintegrar o alimento está relacionada à força necessária para comprimí-lo. De fato, como mostra a Tabela 1.8, os valores de gomosidade acompanharam a tendência dos valores



de firmeza (embora, como ressaltado anteriormente, não tenha havido diferença estatística entre estes últimos). A gomosidade da amostra P2 foi significativamente maior que a de P1, P7, P8, P9 e P10. No que diz respeito a P7, P8, P9 e P10, este resultado está associado ao menor teor de caseína, à menor relação caseína/gordura e ao maior teor de umidade apresentados por essas amostras em relação a P2 (ver Tabela 1.2). Por outro lado, a maior gomosidade de P2 com relação a P1 está provavelmente relacionada ao seu menor tamanho de partícula de gordura (ver Tabela 1.3). Como explicado anteriormente, os glóbulos de gordura emulsificados funcionam como unidades protéicas que são incorporadas à rede de caseína e aumentam a força do gel (Guinee, 2003). Quanto menor o diâmetro dos glóbulos, maior a área superficial e a quantidade de ligações proteína-proteína, o que torna a rede mais firme (Lee *et al.*, 2004) e, portanto, mais difícil de desintegrar.

Em relação à adesividade, a amostra P2 apresentou valores significativamente maiores ( $p < 0,10$ ) que P7, P8 e P9, sendo que as demais amostras apresentaram valores intermediários. A adesividade é definida como a força necessária para vencer as forças de atração entre a superfície do alimento e a superfície do probe (Fox *et al.*, 2000b). De modo geral, teores de gordura mais elevados têm sido associados a queijos mais adesivos (Dimitreli & Thomareis, 2007; Stampanoni & Noble, 1991), o que explica, em parte, a maior adesividade de P2 em relação a P7, P8 e P9 (ver Tabela 1.2).

No entanto, outros fatores devem ter sido responsáveis pelos resultados obtidos para a adesividade, já que outras amostras, com teor de gordura semelhante a P2 (como P4 e P1, por exemplo), não apresentaram valores de adesividade tão elevados. Uma possível explicação para as diferenças encontradas é que as interações responsáveis pela estrutura final da rede protéica são diferentes em cada amostra avaliada, o que é uma hipótese razoável se considerarmos que houve grande variação entre as amostras quanto à microestrutura (Figuras 1.2 e 1.3), à % de Ca solúvel/ Ca total (Tabela 1.2) e ao tipo de ingredientes utilizados. Se a estrutura final da rede protéica é diferente, as interações moleculares envolvidas e os sítios

disponíveis para interação também o são, o que influencia o grau de aderência entre o produto e a superfície com a qual ele está em contato.

### **3.9. Avaliação Sensorial**

A Tabela 1.9 apresenta as médias das notas atribuídas a cada um dos parâmetros avaliados (aparência, cor, espalhabilidade, sabor, firmeza, cremosidade e impressão global) para os requeijões e especialidades lácteas comerciais. Houve diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre as amostras em relação a todos os atributos sensoriais avaliados.

Em relação à cor, as amostras P1 e P8 foram as que mais se diferenciaram das demais, recebendo notas significativamente mais baixas ( $p < 0,05$ ) que os outros produtos. Esse resultado mostra que o consumidor rejeitou os requeijões/especialidades excessivamente brancos ou excessivamente amarelos (ver Tabela 1.7), preferindo cores intermediárias (branco levemente amarelado). As notas atribuídas para a aparência refletiram a mesma tendência observada na avaliação da cor, indicando que outros fatores, como a textura avaliada visualmente, tiveram pouca variação entre as amostras ou pouca importância na aceitação sensorial.

Em relação ao sabor, os requeijões cremosos, e em especial as amostras P2 e P4, tiveram melhor aceitação que as especialidades lácteas (P5 a P10). A única exceção foi a amostra P1, o que está provavelmente relacionado ao tipo ou concentração de sal emulsificante utilizado, já que muitos provadores relataram a presença de sabor amargo nesse produto. De modo geral, é amplamente reconhecido que a utilização de tipos ou quantidades inadequadas de sal emulsificante pode gerar defeitos de sabor, especialmente o desenvolvimento de sabor salino ou amargo (Mayer, 2001; Oliveira, 1986).

**Tabela 1.9.** Valores médios (n=100) das notas dadas pelos provadores para os requeijões cremosos (amostras P1 a P4) e especialidades lácteas (amostras P5 a P10) em relação aos atributos aparência, cor, espalhabilidade, sabor, cremosidade, firmeza e impressão global\*.

	Amostras									
Atributo	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10
<b>Aparência</b>	6,61 <sup>bc</sup>	7,10 <sup>ab</sup>	6,94 <sup>ab</sup>	7,24 <sup>a</sup>	7,01 <sup>ab</sup>	7,07 <sup>ab</sup>	7,31 <sup>a</sup>	6,13 <sup>c</sup>	7,45 <sup>a</sup>	6,56 <sup>bc</sup>
<b>Cor</b>	6,01 <sup>c</sup>	6,79 <sup>ab</sup>	7,23 <sup>ab</sup>	7,40 <sup>a</sup>	7,02 <sup>ab</sup>	7,19 <sup>ab</sup>	7,18 <sup>ab</sup>	5,71 <sup>c</sup>	7,31 <sup>ab</sup>	6,71 <sup>b</sup>
<b>Espalhabilidade</b>	0,00 <sup>c</sup>	-1,49 <sup>e</sup>	0,64 <sup>b</sup>	-0,63 <sup>d</sup>	-0,10 <sup>c</sup>	-0,27 <sup>cd</sup>	1,07 <sup>b</sup>	2,24 <sup>a</sup>	1,08 <sup>b</sup>	-0,09 <sup>c</sup>
<b>Sabor</b>	6,56 <sup>bc</sup>	7,72 <sup>a</sup>	7,14 <sup>ab</sup>	7,23 <sup>a</sup>	5,88 <sup>de</sup>	6,45 <sup>bcd</sup>	5,64 <sup>ef</sup>	5,06 <sup>f</sup>	5,74 <sup>ef</sup>	6,00 <sup>cde</sup>
<b>Cremosidade</b>	7,02 <sup>abc</sup>	6,81 <sup>bc</sup>	7,22 <sup>ab</sup>	7,48 <sup>a</sup>	7,16 <sup>abc</sup>	7,44 <sup>a</sup>	6,57 <sup>c</sup>	4,70 <sup>d</sup>	6,72 <sup>bc</sup>	6,72 <sup>bc</sup>
<b>Firmeza</b>	6,69 <sup>abcd</sup>	6,21 <sup>bde</sup>	6,74 <sup>abc</sup>	7,14 <sup>ac</sup>	7,30 <sup>a</sup>	7,01 <sup>ac</sup>	5,73 <sup>e</sup>	3,80 <sup>f</sup>	6,01 <sup>de</sup>	6,47 <sup>cd</sup>
<b>Impressão global</b>	6,65 <sup>abd</sup>	6,93 <sup>ab</sup>	6,94 <sup>ab</sup>	7,24 <sup>a</sup>	6,45 <sup>bc</sup>	6,81 <sup>ab</sup>	5,96 <sup>c</sup>	4,54 <sup>e</sup>	6,14 <sup>cd</sup>	6,18 <sup>cd</sup>

<sup>a,b,c,d,e,f</sup> Médias com letras iguais, na mesma linha, não diferem significativamente entre si (p>0,05).

\*Para a avaliação da aparência e aceitação global, foi utilizada escala hedônica estruturada de 9 pontos. Para a avaliação da espalhabilidade, foi utilizada a escala do ideal, com notas variando de +3 (=extremamente mais espalhável que o ideal) a -3 (=extremamente menos espalhável que o ideal). O valor 0 (zero) corresponde à espalhabilidade ideal.

As notas mais altas atribuídas ao sabor dos requeijões cremosos em relação às especialidades lácteas refletem a importância da gordura do leite no sabor dos produtos lácteos. Em geral, as gorduras vegetais apresentam composição bastante diferente da gordura láctea, com menor variedade de ácidos graxos e menor proporção de ácidos graxos saturados de cadeia curta e média. Os ácidos graxos de cadeia curta apresentam sabor e aroma pronunciados, sendo os principais responsáveis pelo sabor característico da gordura do leite (Fox & McSweeney, 1998). Vale ressaltar que, mesmo a amostra P5, que não teve adição de gordura vegetal, recebeu nota menor para o sabor em relação aos requeijões cremosos. Isso está relacionado provavelmente ao menor teor de gordura apresentado por essa amostra (Tabela 1.2), que resultou em uma menor contribuição da gordura láctea para o sabor final do produto.

Entre as especialidades lácteas, a amostra P6 foi a que recebeu as maiores notas para o sabor, e também a que apresentou os maiores teores de caseína e gordura e o menor teor de umidade. A amostra P8, por outro lado, foi a que recebeu a menor nota para o atributo em questão, o que está relacionado ao seu elevado teor de umidade e baixos teores de gordura e caseína. O aumento no teor de umidade e a redução nos teores de caseína e gordura têm impacto negativo no sabor porque implicam em uma menor proporção de sólidos lácteos e, portanto, em uma menor contribuição positiva para o sabor. De maneira geral, nos análogos avaliados, parte dos sólidos de origem láctea foi substituída por gordura láctea ou hidrocolóides, que, se não contribuíram negativamente para o sabor, também não causaram qualquer efeito positivo.

Em relação à espalhabilidade, as notas atribuídas pelos provadores aumentaram na seguinte seqüência:  $P2 < P4 \leq P6 \leq P1$ ,  $P5, P10 < P3, P7, P9 < P8$ . As amostras P1, P5, P6 e P10 foram as que apresentaram a avaliação mais próxima do ideal (notas mais próximas de zero). O resultado foi condizente com os valores encontrados na avaliação do perfil de textura

(Tabela 1.8), sendo que a firmeza-TPA apresentou correlação inversa com a espalhabilidade.

No que se refere aos atributos firmeza e cremosidade, as amostras P1, P3, P4, P5 e P6 tenderam a apresentar melhor aceitação que P2, P7, P8, P9 e P10. A amostra P8 recebeu notas significativamente mais baixas ( $p < 0,05$ ) que as demais para ambos os parâmetros. Os resultados mostram que os consumidores preferiram as amostras com textura intermediária: nem tão firmes e adesivas como P2 e nem tão macias e pouco adesivas como P7, P8, P9 e P10 (ver Tabela 1.8). Além disso, a ampla rejeição à amostra P8 evidencia que esse análogo apresentou textura muito diferente da dos demais produtos avaliados.

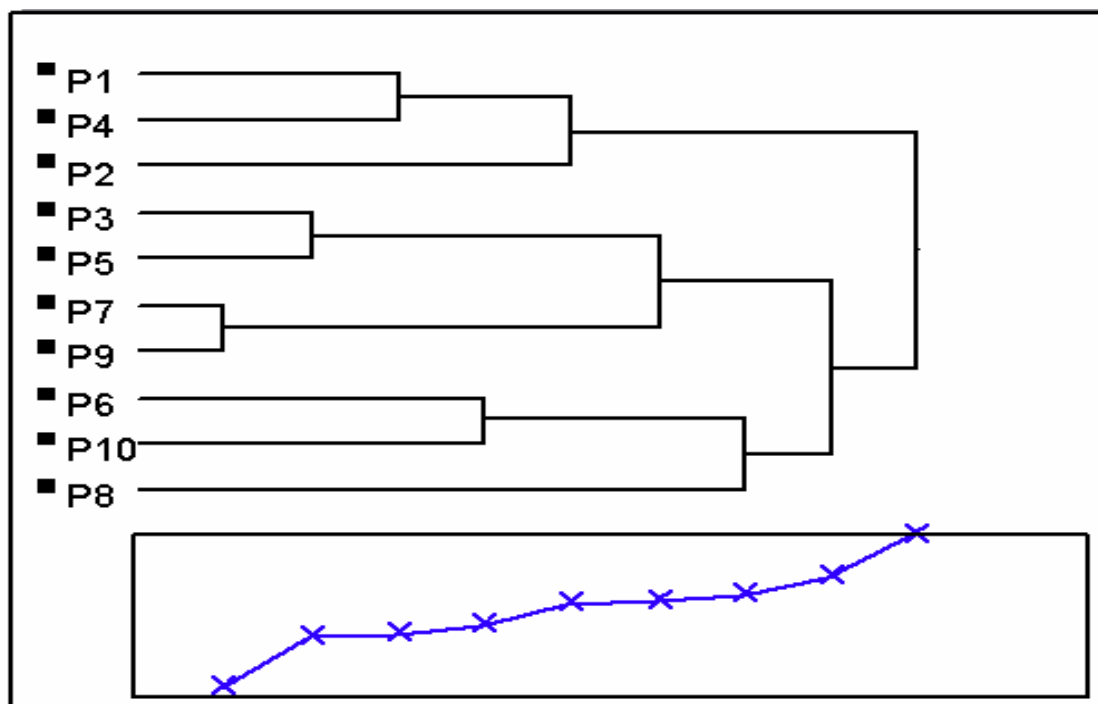
As notas dadas ao atributo impressão global refletem a avaliação sensorial dos demais parâmetros, em especial sabor, cremosidade e firmeza.

De modo geral, o requeijão cremoso P4 foi o que teve a melhor aceitação por parte dos consumidores, recebendo notas superiores a 7,0 para todos os atributos avaliados. Os demais requeijões cremosos (P1, P2 e P3) e as especialidades lácteas P6 e P10 também mostraram boa aceitação sensorial, com notas superiores a 6,0 para todos os parâmetros. Os análogos P7, P9 e, principalmente, P8, foram os que tiveram a pior aceitação sensorial, o que pode ser atribuído essencialmente ao sabor e à textura apresentados por essas amostras, que foram bastante diferentes das demais.

### **3.10. Análise de Cluster**

A Figura 1.7 mostra o agrupamento das amostras de requeijão cremoso e especialidades lácteas em relação à composição química, derretimento, cor, perfil de textura, tamanho das partículas de gordura e propriedades reológicas, obtido pela análise de Cluster. Quanto maior a altura dos quadrados formados pelos agrupamentos, menor a semelhança entre as amostras. Os grupos que mais se assemelharam foram os formados pelas

amostras P1 e P4, P3 e P5, P7 e P9 e P6 e P10, sendo que a amostra P8 foi bastante diferente das demais.



**Figura 1.7.** Agrupamento das amostras de requeijão cremoso e especialidades lácteas obtido pela análise de Cluster.

A análise de Cluster mostra que existe grande variabilidade entre as características das amostras comerciais avaliadas, principalmente entre as especialidades lácteas, o que evidencia a necessidade urgente de se estabelecer um padrão de qualidade e identidade para análogos de requeijão cremoso no País. Para tanto, torna-se necessário aprofundar as pesquisas sobre análogos de requeijão cremoso, já que as informações disponíveis a esse respeito são escassas e incompletas.

É importante ressaltar ainda que, mesmo entre os requeijões cremosos, para os quais já existe um padrão legal de identidade e qualidade, a variabilidade entre os produtos disponíveis é bastante grande. Esse fato, associado à boa aceitação sensorial apresentada pelos quatro requeijões cremosos avaliados, mostra que o mercado consumidor é amplo

e aceita produtos com características bem diferentes, desde que eles atendam a um padrão mínimo de qualidade.

#### **4. CONCLUSÕES**

As amostras de requeijão cremoso e especialidades lácteas comerciais avaliadas apresentaram grande variabilidade entre si em relação às características estudadas. De modo geral, os análogos apresentaram menores teores de gordura, proteína e caseína e maiores teores de umidade que os requeijões tradicionais. As diferenças na microestrutura também foram marcantes, devido principalmente à adição de amido e outros hidrocolóides às especialidades lácteas. Graças à inclusão desses ingredientes, os análogos apresentaram comportamento viscoelástico típico de géis fracos, enquanto os requeijões cremosos se comportaram como soluções concentradas. A adição de hidrocolóides influenciou negativamente a capacidade de derretimento das especialidades lácteas. Em relação à textura, de maneira geral os análogos apresentaram menor firmeza e gomosidade que os requeijões, o que teve relação com as diferenças de composição entre os produtos. A cor das amostras estudadas também variou bastante, sendo influenciada principalmente pela adição de gordura vegetal e pelo grau de emulsificação da gordura. Os requeijões cremosos tiveram melhor aceitação sensorial que as especialidades lácteas, devido principalmente ao sabor e à textura. De maneira geral, os análogos apresentaram características bastante diferentes das de um requeijão cremoso tradicional. Os resultados obtidos evidenciam a necessidade urgente de se estabelecer um padrão de qualidade e identidade para análogos de requeijão cremoso no País, além de aprofundar as pesquisas sobre esse tipo de produto, de modo a possibilitar a obtenção de produtos imitação mais parecidos com o requeijão tradicional.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOU EL-NOUR, A.; SCHEURER, G.J.; BUCHHEIM, W. Use of rennet casein and milk protein concentrate in the production of spread-type processed cheese analogue. **Milchwissenschaft**, v.53, n.12, p.686-690, 1998.
- BACHMANN, H. Cheese analogues: a review. **International Dairy Journal**, v.11, p.505-515, 2001.
- BERGER, W.; KLOSTERMEYER, H.; MERKENICH, K.; UHLMANN, G. **Processed cheese manufacture: a JOHA Guide**. Ladenburg: BK Ladenburg, 1989. 238p.
- CUNHA, C.R.; ALCÂNTARA, P.L.; VIOTTO, W.H. Caracterização reológica de requeijões cremosos e análogos comercializados na região de Campinas, SP. In: VI Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos, 2005, Campinas. **Anais do VI Slaca**. Campinas: Unicamp, 2005.
- CUNHA, C.R.; MAMEDE, P.L.; VIOTTO, W.H. Cor, composição e aceitação sensorial de requeijões cremosos e análogos comercializados na região de Campinas, SP. In: VI Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos, 2005, Campinas. **Anais do VI Slaca**. Campinas: Unicamp, 2005.
- DAMODARAN, S. Food proteins: An overview. In: DAMODARAN, S.; PARAFA, A. **Food proteins and their applications**. New York, Basel, Hong Kong: Marcel Dekker, Inc., 1997. pp. 1-24.
- DIMITRELI, G.; THOMAREIS, A.S. Texture evaluation of block-type processed cheese as a function of chemical composition and in relation to its apparent viscosity. **Journal of Food Engineering**, v.79, p.1364-1373, 2007.
- DIMITRELI, G.; THOMAREIS, A.S.; SMITH, P.G. Effect of emulsifying salts on casein peptization and apparent viscosity of processed cheese. **International Journal of Food Engineering**, v.1, n.4, p.1-15, 2005.
- EMBRAPA GADO DE LEITE. **Produção brasileira de queijo**. Disponível em: <http://www.cnpql.embrapa.br/producao/04industria/tabela04.24.php>. Acesso em 5 jun. 2006.
- FERNANDES, A.G. Parâmetros fundamentais para o processamento de queijo fundido. In: MARTINS, J.F.P.; FERNANDES, A.G. (Ed.) **Processamento de requeijão**



- cremoso e outros queijos fundidos.** Campinas: Instituto de Tecnologia de Alimentos, 1981. Cap. 5, p.V1-V11.
- FOX, P.F.; GUINEE, T.P.; COGAN, T.M.; MCSWEENEY, P.L.H. Overview of Cheese Manufacture. In: FOX, P.F.; GUINEE, T.P.; COGAN, T.M.; MCSWEENEY, P.L.H. **Fundamentals of Cheese Science.** Gaithersburg, Maryland: Aspen Publishers, Inc., 2000a. Cap.2, p.10-18.
- FOX, P.F.; GUINEE, T.P.; COGAN, T.M.; MCSWEENEY, P.L.H. Cheese Rheology and Texture. In: FOX, P.F.; GUINEE, T.P.; COGAN, T.M.; MCSWEENEY, P.L.H. **Fundamentals of Cheese Science.** Gaithersburg, Maryland: Aspen Publishers, Inc., 2000b. Cap.13, p.305-340.
- FOX, P.F.; MCSWEENEY, P.L.H. **Dairy Chemistry and Biochemistry.** London, Weinheim, New York, Tokyo, Melbourne, Madras: Blackie Academic & Professional, 1998.
- GIGANTE, M.L. **Requeijão cremoso obtido por ultrafiltração de leite pré-acidificado adicionado de concentrado protéico de soro.** Campinas, 1998. 122p. Tese (Doutor em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- GUINEE, T.P. Role of protein in cheese and cheese products. In: FOX, P.F.; MCSWEENEY, P.L.H. (Eds.) **Advanced Dairy Chemistry Volume 1: Proteins. 3<sup>rd</sup> Ed. Part B.** New York: Kluwer Academic/ Plenum Publishers, 2003. Cap.25, p.1083-1074.
- GUINEE, T.P.; AUTY, M.A.E.; MULLIN, C.; CORCORAN, M.O.; MULHOLLAND, E.O. Preliminary observations on effects of fat content and degree of fat emulsification on the structure-function relationship of Cheddar-type cheese. **Journal of Texture Studies**, v.31, p.645-663, 2000.
- GUINEE, T.P.; CARIC, M.; KALÁB, M. Pasteurized processed cheese and substitute/imitation cheese products. In: FOX, P.F.; MCSWEENEY, P.L.H.; COGAN, T.M.; GUINEE, T.P. (Eds.) **Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology Volume 2: Major cheese groups. 3<sup>rd</sup> Ed.** London: Elsevier Ltd., 2004. p.349-394.
- GUINEE, T.P.; KILCAWLEY, K.N. Cheese as an ingredient. In: FOX, P.F.; MCSWEENEY, P.L.H.; COGAN, T.M.; GUINEE, T.P. (Eds.) **Cheese: Chemistry, Physics and**

- Microbiology Volume 2: Major cheese groups. 3<sup>rd</sup> Ed.** London: Elsevier Ltd., 2004. p.395-428.
- HEERTJE, I. Structure and function of food products: a review. **Food Structure**, v.12, p.343-364, 1993.
- JOHNSON, R.A.; WICHERN, D. W. **Applied Multivariate Statistical Analyses.** 4<sup>a</sup> edição, 1998.
- LEE, S.K.; ANEMA, S.; KLOSTERMEYER, H. The influence of moisture content on the rheological properties of processed cheese spreads. **International Journal of Food Science and Technology**, v.39, p.763-771, 2004.
- LEWIS, D.F. The use of microscopy to explain the behaviour of foodstuffs – a review of work carried out at the Leatherhead Food Research Association. **Scanning Electron Microscopy**, v.III, p.391-404, 1981.
- LUCEY, J.A.; JOHNSON, M.E.; HORNE, D.S. Invited review: Perspectives on the basis of the rheology and texture properties of cheese. **Journal of Dairy Science**, v.86, n.9, p.2725-2743, 2003.
- MAYER, H.K. Bitterness in processed cheese caused by an overdose of a specific emulsifying agent? **International Dairy Journal**, v.11, p.533-542, 2001.
- McCLEMENTS, D.J. **Food Emulsions: Principles, Practices and Techniques**, 2<sup>nd</sup> Ed. Boca Raton, London, New York, Washington: CRC Press, 2005.
- METZGER, L.E.; BARBANO, D.M.; KINDSTEDT, P.S. Effect of milk preacidification on low fat mozzarella cheese: III. Post-melt chewiness and whiteness. **Journal of Dairy Science**, v.84, n.6, 2001.
- MINISTÉRIO DO ESTADO DA AGRICULTURA E DO ABASTECIMENTO. Aprova o Regulamento Técnico para Fixação de Identidade e Qualidade do Requeijão ou Requesón. Portaria no. 359, de 04 de setembro de 1997. Disponível em: <http://www.agricultura.org.br>. Acesso em: 15 jun. 2003.
- MISTRY, V.V.; ANDERSON, D.L. Composition and microstructure of commercial full-fat and low-fat cheeses. **Food Structure**, 12, 259-266, 1993.
- MORRIS, E.R. Rheology of hydrocolloids. In: PHILLIPS, G.O., WEDLOCK, D.J., WILLIAMS, P.A. (Ed.) **Gums and stabilizers for the food industry 2.** Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt: Pergamon Press, 1984. Cap. 2, p.57-78.

- MURPHY, P. Starch. In: PHILLIPS, G.O.; WILLIAMS, P.A. (Eds.) **Handbook of Hydrocolloids**. Boca Raton, Boston, New York, Washington: CRC Press, 2000. Cap.3.
- MURRAY, J.C.F. Cellulosics. In: PHILLIPS, G.O.; WILLIAMS, P.A. (Eds.) **Handbook of Hydrocolloids**. Boca Raton, Boston, New York, Washington: CRC Press, 2000. Cap.12.
- OLIVEIRA, J.S. **Queijo: Fundamentos Tecnológicos**. Campinas: Ícone, 1986. 146p.
- SAVELLO, P.A.; ERNSTROM, C.A.; KALÁB, M. Microstructure and meltability of model processed cheese made with rennet and acid casein. **Journal of Dairy Science**, v.72, p.1-11, 1989.
- SHIRASHOJI, N.; JAEGGI, J.J.; LUCEY, J.A. Effect of trisodium citrate concentration and cooking time on the physicochemical properties of pasteurized process cheese. **Journal of Dairy Science**, v.89, p.15-28, 2006.
- STAMPANONI, C.R.; NOBLE, A.C. The influence of fat, acid and salt on the temporal perception of firmness, saltiness and sourness of cheese analogues. **Journal of Texture Studies**, v.22, p.381-392, 1991.
- TAMIME, A.Y.; KALÁB, M.; DAVIES, G.; YOUNIS, M.F. Microstructure and firmness of processed cheese manufactured from Cheddar cheese and skim milk powder cheese base. **Food Microstructure**, 9, 23-37, 1990.
- WIELINGA, W.C. Galactomannans. In: PHILLIPS, G.O.; WILLIAMS, P.A. (Eds.) **Handbook of Hydrocolloids**. Boca Raton, Boston, New York, Washington: CRC Press, 2000. Cap.8.
- ZEHREN, V.L.; NUSBAUM, D.D. **Process cheese**. Madison: Cheese Reporter Publishing Company, 1992. 363p.



## **CAPÍTULO II**

### **EFEITO DO TIPO DE SAL EMULSIFICANTE NA PEPTIZAÇÃO, NO GRAU DE EMULSIFICAÇÃO E NAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE ANÁLOGOS DE REQUEIJÃO CREMOSO**

*Este trabalho será submetido a publicação na revista "Journal of Dairy Science"*

## RESUMO

Nos últimos anos, tem sido observado um crescente interesse da indústria láctea pelos chamados análogos de queijo, o que pode ser atribuído à redução dos custos de produção e à possibilidade de obtenção de produtos com qualidade constante. Do ponto de vista acadêmico, a tecnologia de análogos permite tratar os queijos como sistemas modelo, o que possibilita o estudo mais aprofundado de certos fenômenos, como é o caso da peptização, que ocorre na fabricação de queijos processados. O requeijão cremoso é um dos tipos de queijo processado mais consumidos no Brasil e que, por ser relativamente simples do ponto de vista tecnológico e sensorial, apresenta boas possibilidades de ser substituído com sucesso por um análogo. Este trabalho teve por objetivo avaliar o papel de diferentes tipos de sal emulsificante (citrato de sódio, polifosfato de sódio, tripolifosfato de sódio e pirofosfato tetrassódico) sobre a peptização, o grau de emulsificação da gordura e as características reológicas de análogos de requeijão cremoso. Os análogos obtidos foram avaliados quanto à composição química, proporção de cálcio solúvel, grau de dissociação da caseína, tamanho de partículas de gordura, microestrutura e propriedades reológicas. O tipo de sal emulsificante influenciou a peptização e o grau de emulsificação da gordura. O tamanho dos glóbulos de gordura aumentou na seguinte seqüência: hexametáfosfato de sódio < pirofosfato < citrato = tripolifosfato, o que indica que o hexametáfosfato de sódio foi o mais eficiente em promover a emulsificação da gordura, embora tenha apresentado os menores valores para a porcentagem de cálcio solúvel/ cálcio total e o grau de dissociação da caseína. A habilidade de dispersar e hidratar a caseína, medida pelo grau de dissociação caseína, foi praticamente igual para os demais sais testados, mas o tripolifosfato pentassódico foi o sal que apresentou o maior poder de seqüestrar o cálcio. As diferenças observadas nas propriedades reológicas tiveram relação com o efeito de cada sal emulsificante sobre a peptização e o grau de emulsificação da gordura. Os menores valores de  $G'$  (módulo elástico) e  $\eta^*$  (viscosidade complexa) e os maiores valores para o ângulo de fase ( $G''/G'$ ) foram observados nos análogos fabricados com citrato e tripolifosfato, indicando que nessas amostras a rede protéica é menos estruturada. O menor valor para  $G''/G'$  foi obtido para o análogo fabricado com hexametáfosfato de sódio, que também apresentou o maior grau de emulsificação da gordura e o menor grau de peptização e, portanto, a rede protéica com maior quantidade de interações moleculares. Todos os análogos apresentaram índices de comportamento menores que 1, o que caracteriza o comportamento de fluidos pseudoplásticos.

Palavras-chave: queijo processado espalhável, análogo de queijo, peptização, grau de emulsificação da gordura, propriedades reológicas, microestrutura.

## ABSTRACT

*In the last years, the dairy industry has been increasingly interested for cheese analogues, which can be attributed to the reduction in product manufacturing costs and to the possibility of obtaining products with constant quality. From the academic point of view, the analogues technology allows us to study cheeses as model systems, which makes it possible to understand more precisely certain phenomena, like peptization that occurs in the manufacture of processed cheese. 'Requeijão cremoso' is one of the most consumed processed cheeses in Brazil. Since this cheese is relatively simple from the sensory and technological point of view, it presents good possibilities of being successfully substituted by an analogue. The objective of this work was to evaluate the role of different types of emulsifying salts (sodium citrate, Sodium hexametaphosphate, pentassodium tripolyphosphate and tetrassodium pyrophosphate) on peptization, degree of fat emulsification and rheological characteristics of 'requeijão cremoso' cheese analogues. The analogues were analysed with respect to chemical composition, proportion of soluble calcium, degree of casein dissociation, fat particle size, microstructure and rheological properties. The type of emulsifying salt influenced peptization and the degree of fat emulsification. Fat globules size increased in the following order: Sodium hexametaphosphate < pyrophosphate < citrate = tripolyphosphate, which indicates that Sodium hexametaphosphate was the most efficient in promoting fat emulsification, despite presenting the lowest values for the percentage of soluble calcium/ total calcium and for the degree of casein dissociation. The ability to disperse and hydrate casein, as measured by the degree of casein dissociation, was almost the same for the other salts tested, but pentassodium tripolyphosphate was the salt that presented the highest calcium sequestering power. The differences observed in the rheological properties were related to the effect of each emulsifying salt on peptization and degree of fat emulsification. The lowest values of  $G'$  (elastic modulus) and  $\eta^*$  (complex viscosity) and the highest values of the phase angle ( $G''/G'$ ) were observed for the analogues made with citrate and tripolyphosphate, indicating that in these samples the protein network is less structured. The lowest value for  $G''/G'$  was obtained for the analogue made with sodium hexametaphosphate, which also presented the highest degree of fat emulsification and the lowest degree of peptization and, hence, the protein network with the most numerous molecular interactions. All the analogues presented behavior indexes < 1, which characterizes the behavior of pseudoplastic fluids.*

Key-words: spreadable processed cheese, cheese analogue, peptization, degree of fat emulsification, rheological properties, microstructure.

## 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, tem sido observado um crescente interesse da indústria láctea pelos chamados análogos de queijo. Os análogos de queijo podem ser definidos como queijos imitação, obtidos através da mistura de vários ingredientes, lácteos ou não-lácteos, usando técnicas similares às aquelas utilizadas na fabricação de queijos processados (Bachmann, 2001).

O uso de análogos de queijos vem crescendo principalmente devido à redução dos custos de produção, que pode ser atribuída à simplicidade de sua fabricação e à substituição de ingredientes lácteos por produtos vegetais mais baratos. Outra importante vantagem da tecnologia de análogos é a possibilidade de obtenção de produtos com qualidade constante, sem variações sazonais (Bachmann, 2001).

Do ponto de vista acadêmico, a tecnologia de análogos permite estudar mais adequadamente os fenômenos envolvidos na obtenção de determinados produtos. É o caso, por exemplo, dos queijos fundidos: embora reconhecidamente fundamentais para a fabricação desse tipo de produto, os fenômenos de peptização e cremificação ainda não estão plenamente entendidos, principalmente devido ao grande número de variáveis que influenciam esses processos. O uso de ingredientes anidros, possível graças à tecnologia de análogos, tende a facilitar esse estudo, pois permite tratar os queijos como sistemas modelo, onde as variáveis são limitadas e bem conhecidas.

Em queijos processados e análogos de queijo, o grau de hidratação da para-caseína e a distribuição de tamanho dos glóbulos de gordura emulsificados têm grande influência na reologia do produto final (Guinee *et al.*, 2004). Dentre os vários fatores que influenciam a peptização e o grau de emulsificação da gordura, destacam-se o tipo e a quantidade de sal emulsificante (SE).



A principal característica de um SE é a capacidade de solubilizar a caseína, com a conseqüente formação de um sol homogêneo, e essa capacidade aumenta com o seu poder de fixação do cálcio. Outra função importante desempenhada pelos SEs é a peptização, isto é, a separação dos grandes agregados hidrofóbicos de caseína em unidades menores durante o processo de aquecimento e agitação da massa. O mecanismo de atuação dos SEs é basicamente o seguinte: dissolvido na fase aquosa, o sal rompe as pontes de fosfato de cálcio que existem entre as micelas e submicelas, substituindo o cálcio por sódio e formando uma estrutura protéica mais aberta e também mais suscetível a ligar um maior volume de água de hidratação em suas porções hidrofílicas (Berger *et al.*, 1989). Mais hidratada, a caseína consegue manter-se dispersa numa suspensão coloidal, expondo seus grupos polares e apolares, o que permite que ela atue como emulsificante na interface água-óleo (Meyer, 1973; Zehren & Nusbaum, 1992). A transformação da rede caseína em uma dispersão coloidal estável é acompanhada por um aumento na viscosidade da massa fundida, e esse aumento da viscosidade é conhecido como cremificação (Guinee *et al.*, 2004). A dispersão e hidratação progressiva da para-caseína contribuem tanto para o processo de emulsificação, através do recobrimento dos glóbulos de gordura dispersos, como para a estabilidade da emulsão, através da imobilização de grandes quantidades de água livre (Guinee *et al.*, 2004).

Atualmente, três categorias de SE são amplamente empregadas na fabricação de queijos fundidos: citratos, monofosfatos e polifosfatos (Fernandes, 1981b). Cada grupo confere características específicas ao produto final, e, dependendo da ação desejada, pode-se usá-los isoladamente ou combinados em proporções variadas (Berger *et al.*, 1989).

Apesar do emprego extensivo dos SEs na fabricação de queijos processados, a literatura apresenta resultados conflitantes sobre a ação desses sais na funcionalidade dos queijos (Guinee *et al.*, 2004). Isso pode ser atribuído ao uso de diferentes matérias-primas e/ou formulações, diferentes condições de processamento e à dificuldade de controlar e padronizar todas as

variáveis do processo que não estejam sendo estudadas. Além disso, quando se usa uma combinação de dois ou mais tipos de sal, o que é bastante comum, torna-se mais complicado tirar conclusões sobre o efeito individual de cada um deles. Outra complicação é que o modo como cada SE interage com a caseína e o fosfato de cálcio ainda não está totalmente elucidado (Mizuno & Lucey, 2005).

De modo geral, sabe-se que os polifosfatos de cadeia curta, como o pirofosfato tetrassódico ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) e o tripolifosfato pentassódico ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ) possuem excelente capacidade quelante para cátions polivalentes, além de serem capazes de peptizar, dispersar e hidratar proteínas (Berger *et al.*, 1989). Os polifosfatos de cadeia longa, como o hexametáfosfato de sódio ( $(\text{NaPO}_3)_n$ ), atuam na cremificação, e seu efeito depende do tamanho da cadeia. Geralmente, resultam em queijos mais firmes e com baixa capacidade de derretimento (Gupta *et al.*, 1984). Os citratos, em especial o citrato trissódico ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ), apresentam capacidade tamponante, quelante e peptizante (Berger *et al.*, 1989), e dão origem a queijos com boas propriedades de derretimento (Gupta *et al.*, 1984).

O requeijão é um queijo tipicamente brasileiro, de origem artesanal. Por suas características, o requeijão pode ser classificado como um tipo de queijo processado ou fundido (Oliveira, 1986). Entre os vários tipos de requeijão, o requeijão cremoso é um dos que apresentam consumo mais expressivo no mercado nacional. Em 2004, foram comercializadas 30.900 toneladas desse produto, perfazendo 7% da produção total de queijos (Embrapa Gado de Leite, 2006).

O requeijão cremoso, por se tratar de um queijo processado relativamente simples do ponto de vista tecnológico e sensorial, apresenta boas possibilidades de ser substituído com sucesso por um análogo. A fabricação do requeijão cremoso diretamente a partir de ingredientes anidros não apenas contribuiria para reduzir os custos de fabricação, pois eliminaria a etapa de obtenção da massa, como facilitaria a padronização das condições de

processamento e também da qualidade do produto final, além de funcionar como um sistema modelo para os objetivos desse estudo.

Este trabalho teve por objetivo avaliar o papel de diferentes tipos de sal emulsificante (citrato de sódio, hexametáfosfato de sódio, tripolifosfato de sódio e pirofosfato tetrassódico) sobre o mecanismo de peptização, o grau de emulsificação e as características reológicas de análogos de requeijão cremoso.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1. MATÉRIAS-PRIMAS**

Foram utilizados os seguintes ingredientes na fabricação dos análogos:

- Fonte protéica: caseinato de cálcio;
- Fonte de gordura: gordura de leite anidra (*butter oil*).
- Sais emulsificantes: citrato de sódio ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$ ) , hexametáfosfato de sódio ou sal de Graham ( $(\text{NaPO}_3)_n$ ,  $10 \leq n \leq 25$ ), tripolifosfato de sódio ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ) e pirofosfato tetrassódico ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ).
- Coadjuvantes tecnológicos: cloreto de sódio e ácido láctico de padrão alimentar.

### **2.2. Análises de Caracterização das Matérias-Primas**

O *butter oil* foi avaliado em triplicata em relação aos teores de umidade, segundo procedimento AOAC 926.08 (AOAC, 1997) e gordura, pelo método de Mojonnier, segundo procedimento AOAC 989.05 (AOAC, 1997). O caseinato de cálcio foi avaliado em triplicata em relação aos teores de umidade, segundo procedimento AOAC 926.08 (AOAC, 1997); nitrogênio total, pelo método de Kjeldahl, segundo procedimento AOAC 991.20 (AOAC, 1997); e gordura, pelo método de Mojonnier, segundo procedimento AOAC 989.05 (AOAC, 1997).

### **2.3. Processamento dos Análogos de Requeijão**

Os análogos foram formulados de acordo com os requisitos exigidos pela legislação para o requeijão cremoso: umidade – máx. 65% e gordura em base seca – mín. 55% (Ministério do Estado da Agricultura e do Abastecimento, 1997).

Os experimentos preliminares mostraram que os análogos formulados com 62-64% de umidade, 10,5% de proteína, 1,0% de NaCl e 2,3% de sal emulsificante em base seca apresentaram textura e aparência características de requeijão cremoso. Assim sendo, essa formulação foi utilizada como ponto

de partida em todos os processamentos. Além disso, ficou definido que seria necessário adicionar ácido láctico à fórmula, para garantir o desenvolvimento do sabor característico de requeijão cremoso. Os testes preliminares mostraram que a quantidade ideal de ácido láctico 85% a ser adicionada foi a suficiente para reduzir o pH da massa (isto é, da mistura de caseinato+água) para 5,3.

O processo de fabricação dos análogos foi realizado em uma máquina homogeneizadora-trituradora Stephan-Geiger (Stephan Machinery Singapore Pte Ltd, Warehouse, Singapore), modelo UM12, com capacidade para 8 kg de produto, duas velocidades de agitação (1500 e 3000 rpm) e aquecimento por injeção indireta de vapor. O processamento, também definido em testes preliminares, foi o seguinte:

- 1) Inicialmente, a água, o ácido láctico e o caseinato foram misturados a frio e homogeneizados com o auxílio de um mixer. A mistura foi mantida refrigerada e em repouso por uma noite, a fim de garantir a completa hidratação do caseinato.

- 2) A mistura de água + caseinato foi transferida para a Stephan e em seguida adicionou-se o sal fundente, previamente diluído em água. A massa resultante foi misturada a 3000 rpm e aquecida até 70°C/2 min.

- 3) Em seguida, foram adicionados os demais ingredientes (gordura e cloreto de sódio) e a mistura foi aquecida a 90°C/3 min, sob agitação constante.

O produto foi envasado a quente em copos plásticos previamente sanitizados com solução de hipoclorito de sódio a 200 ppm e selados com tampas de alumínio igualmente higienizadas. Após resfriamento em água gelada, os produtos foram armazenados em câmara fria a 5°C.

## **2.4. Caracterização Físico-Química dos Análogos**

As amostras de análogos de requeijão cremoso foram avaliadas em triplicata em relação aos seguintes parâmetros físico-químicos: pH, pelo

método potenciométrico (potenciômetro Digimed DM20, Digicron Analítica Ltd., Santo Amaro, SP, Brasil); acidez titulável, segundo procedimento AOAC 920.124 (AOAC, 1997); umidade, segundo procedimento AOAC 926.08 (AOAC, 1997); nitrogênio total (NT), pelo método de Kjeldahl, segundo procedimento AOAC 991.20 (AOAC, 1997); nitrogênio não-protéico (NNP), pelo método de Kjeldahl, segundo procedimento AOAC 991.21 (AOAC, 1997); proteína total, multiplicando-se o teor de NT pelo fator de conversão 6,38; proteína real, calculada como (NT-NNP) x 6,38; gordura, pelo método de Mojonnier, segundo procedimento AOAC 989.05 (AOAC, 1997); cálcio total (CT), pelo método de dureza parcial da água (Rand *et al.*, 1975); cálcio solúvel em água (CSA), conforme metodologia descrita por Metzger *et al.* (2001), seguida de quantificação pelo método de dureza parcial da água (Rand *et al.*, 1975); e sal, pelo método de Volhard (Richardson, 1985).

## **2.5. Grau de Dissociação da Caseína**

Os análogos foram avaliados em relação ao teor de nitrogênio não sedimentável (NNS), que foi determinado no sobrenadante formado após a ultracentrifugação (300000 x g, 1h, 20°C) de uma dispersão de 1 g de produto em 9 g de água destilada (Cavalier-Salou & Cheftel, 1991). A partir do teor de NNS, foi determinado o grau de dissociação da caseína (GDCn), definido como:

$$GDCn = \frac{NNS - NNC}{NT - NNC} = \frac{NNS}{NT} ,$$

onde NNC corresponde ao teor de nitrogênio não-caséico e foi considerado insignificante (< 3 %). O grau de dissociação da caseína corresponde à proporção de caseinato presente na forma de monômeros ou oligômeros de caseína (Cavalier-Salou & Cheftel, 1991).

## **2.6. Avaliação do tamanho das partículas de gordura**

Os análogos foram avaliados em duplicata em relação ao tamanho das partículas de gordura conforme a metodologia descrita por Lee *et al.* (2004).

Uma quantidade de 0,5 g de amostra foi dispersa em 50 mL de solução de EDTA (0,375% p/p) e Tween 20 (0,125% v/v), e o pH foi ajustado a 10 usando hidróxido de sódio 1N. Após uma noite na geladeira (7°C), as amostras foram colocadas à temperatura ambiente por cerca de 1 hora. Em seguida, as suspensões foram levadas para leitura em um Analisador de Tamanho de Partículas por Difração à Laser Mastersizer S, modelo S-MAM 5005, da marca Malvern. O tamanho de partícula obtido, D(3,2), foi o diâmetro médio das partículas, calculado como a relação entre o volume e a área superficial total das mesmas. A distribuição de tamanho das partículas de gordura também foi obtida.

## **2.7. Avaliação da Microestrutura**

A microestrutura dos análogos de requeijão cremoso foi avaliada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Inicialmente, as amostras de requeijão foram colocadas em seringas descartáveis, e o êmbolo foi pressionado delicadamente, de modo a formar "fios" de requeijão. Esses "fios" foram imersos em solução aquosa de glutaraldeído a 2,5% em tampão fosfato de sódio 0,1M/ pH 7,2 e fixados por 4 horas a temperatura ambiente. Em seguida, os "fios" foram recortados com gilete e fixados por mais 9 horas, a temperatura ambiente, em solução de glutaraldeído a 2,5% em tampão fosfato de sódio 0,1M/ pH 7,2. Após esse período, as amostras foram lavadas com tampão fosfato 0,1M (2 x 30 min) e pós-fixadas com solução de tetróxido de ósmio a 1% em tampão fosfato 0,1M por 8 horas. As amostras foram então desidratadas gradualmente usando etanol 50% (2 x 15 min), 70% (2 x 30 min), 90% (2 x 15 min), 95% (2 x 15 min) e 100% (3 x 10 min), e acetona 100% (2 x 30 min). Foi realizada a secagem das amostras, em secador de ponto crítico CPD 030 (Baltec AG, Balzers, Liechtenstein). Em seguida, as amostras foram fraturadas a temperatura ambiente, montadas em suportes cilíndricos específicos de alumínio com cola de prata, metalizadas com ouro (240s/40mA) usando metalizador SCD 050 (Baltec AG, Balzers, Liechtenstein) e levadas para observação em microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-5800LV (JEOL-USA, Inc., Peabody, MA, USA) a 10 kV.

## **2.8. Avaliação das Propriedades Reológicas**

As medidas reológicas dos requeijões foram realizadas em escoamento em estado estacionário e dinâmico (ensaios oscilatórios). Um reômetro de tensão controlada Paar Physica MCR 300 (Anton Paar GmbH, Graz, Áustria), com geometria de cone-placa (5 cm, 2°), foi empregado para realizar essas medidas. A temperatura dos ensaios foi mantida a 10°C, na placa inferior, por um sistema Peltier. Para a obtenção das curvas de fluxo, três varreduras de tensão de cisalhamento foram realizadas: a primeira com taxa de deformação crescente (0 a 100 s<sup>-1</sup>), a segunda decrescente (100 a 0 s<sup>-1</sup>) e a terceira, novamente, crescente (0 a 100 s<sup>-1</sup>). Nos ensaios oscilatórios, G' (módulo elástico), G'' (módulo viscoso) e  $\eta^*$  (viscosidade complexa) foram medidos a frequências entre 0,01 e 10 Hz, com um valor de tensão constante igual a 0,3 Pa, dentro do intervalo de viscoelasticidade linear (determinado em ensaios preliminares). Para a avaliação da tixotropia, foi realizado um ensaio oscilatório com tensão e frequência constantes (0,3 Pa e 1 Hz, respectivamente), seguido de um ensaio rotacional com taxa de cisalhamento igual a 40 s<sup>-1</sup>. Em seguida, foi realizado um novo ensaio oscilatório, nas mesmas condições que o primeiro. Os valores de G' e G'' foram obtidos para os dois ensaios oscilatórios, e as curvas de % recuperação desses parâmetros foram apresentadas.

## **2.9. Planejamento Experimental**

Foi adotado um delineamento experimental do tipo aleatorizado em blocos. O fator estudado foi o tipo de sal emulsificante (citrato de sódio, hexametáfosfato de sódio, tripolifosfato de sódio e pirofosfato tetrassódico). Foram realizados 4 ensaios em triplicata, totalizando 12 ensaios. Os resultados foram avaliados através de Análise de Variância (ANOVA), utilizando-se o teste de Tukey para verificar diferenças entre as médias ( $p < 0,05$ ).



### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Caracterização Físico-Química da Matéria-Prima

O caseinato de cálcio utilizado como matéria-prima apresentou a seguinte composição química média: umidade  $4,41 \pm 0,01$  %, gordura  $1,25 \pm 0,04$  % e proteína  $88,09 \pm 0,02$  %. O *butter oil*, por outro lado, apresentou: umidade  $0,71 \pm 0,03$  % e gordura  $99,29 \pm 0,05$  %. Esses resultados foram utilizados para os cálculos de balanço de massa realizados antes de cada processamento.

#### 3.2. Papel do Sal Emulsificante na Peptização

A Tabela 2.1 mostra a composição química dos análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes tipos de sal emulsificante. O tipo de sal emulsificante não influenciou significativamente ( $p > 0,05$ ) os teores de umidade, gordura, gordura em base seca, sal, cálcio total, proteína total e nitrogênio não-protéico. Esse resultado era esperado, uma vez que só foi alterado o tipo de sal emulsificante, e não a formulação dos produtos. Por outro lado, o tipo de sal emulsificante influenciou significativamente ( $p < 0,05$ ) a acidez, o pH, a porcentagem de cálcio solúvel/cálcio total e o grau de dissociação da caseína.

O pH do análogo fabricado com hexametáfosfato de sódio (G) foi significativamente menor que o dos demais análogos, e o pH do análogo feito com o pirofosfato tetrassódico (P) foi maior que o pH do produto contendo citrato trissódico (C). A acidez, por outro lado, foi significativamente maior na amostra G, não havendo diferença entre os demais produtos. Os resultados obtidos para o pH são condizentes com os observados por Dimitreli *et al.* (2005), para queijos processados fabricados com os mesmos sais fundentes. Segundo Fox *et al.* (2000), a capacidade tamponante dos sais de sódio na faixa de pH normalmente encontrada em queijos processados (5,5-6,0) diminui com o aumento da cadeia e é praticamente zero para fosfatos de cadeia longa ( $n > 10$ ), como é o caso do hexametáfosfato de sódio. O citrato trissódico, por

outro lado, apresenta boa capacidade tampão na faixa de pH entre 5,3 e 6,0. O pH de queijos processados está relacionado ao pH do sal emulsificante em solução e ao seu poder tamponante. De modo geral, se os sais estão na mesma concentração, o pH do produto final diminui na seguinte sequência: pirofosfato tetrassódico  $\approx$  tripolifosfato pentassódico  $\approx$  citrato trissódico  $>$  hexametáfosfato de sódio (Fox *et al.*, 2000), o que condiz com os resultados obtidos.

A % de cálcio solúvel/cálcio total da amostra G foi significativamente menor que a dos demais análogos, enquanto a % de cálcio solúvel/cálcio total da amostra fabricada com o tripolifosfato (T) foi significativamente maior que a das outras. A menor proporção de cálcio solúvel na amostra G é explicada pelo fato de que, quanto menor o pH, menor o poder de sequestrar o cálcio do sal. Isso pode ser atribuído a dois fatores: primeiro, a diminuição do pH diminui a carga negativa das moléculas de proteína, levando à formação de uma rede mais fechada de paracaseína, o que dificulta o acesso do sal emulsificante; segundo, em pHs mais baixos a dissociação dos sais de sódio é menor, o que leva à formação de menos ânions reativos (Dimitreli *et al.*, 2005). De fato, as amostras que apresentaram maior proporção de cálcio solúvel (P, C, T) apresentaram também maiores pHs.

No entanto, embora a amostra P tenha apresentado pH mais elevado que a C, não houve diferença entre elas em relação à proporção de cálcio solúvel. Isso indica que não apenas o pH, mas também a natureza química do sal emulsificante influencia o poder quelante. Na amostra C, a proporção de cálcio solúvel foi similar ao valor encontrado para a amostra P. Os citratos atuam como quelantes, e, embora seu poder de fixação do cálcio seja tradicionalmente reportado como limitado (Meyer, 1973; Berger *et al.*, 1989; Fox *et al.*, 2000; Guinee *et al.*, 2004), estudos recentes têm mostrado que sua capacidade de sequestrar o cálcio está fortemente relacionada à concentração utilizada (Mizuno & Lucey, 2005). Nas condições deste experimento, a quantidade de citrato trissódico utilizada foi suficiente para que esse sal tivesse

comportamento similar ao do pirofosfato tetrassódico, na mesma concentração.

**Tabela 2.1.** Composição química média (n=3) dos análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes sais fundentes: hexametáfosfato de sódio (G), pirofosfato tetrassódico (P), citrato trissódico (C) e tripolifosfato pentassódico (T).

	Amostras			
	G	P	C	T
<b>Umidade, %</b>	63,49 <sup>a</sup> (0,32)	62,77 <sup>a</sup> (0,35)	63,74 <sup>a</sup> (0,01)	62,91 <sup>a</sup> (0,74)
<b>Gordura, %</b>	23,53 <sup>a</sup> (0,13)	24,17 <sup>a</sup> (0,47)	23,34 <sup>a</sup> (0,27)	24,23 <sup>a</sup> (0,95)
<b>Gordura em base seca, %</b>	64,46 <sup>a</sup> (0,91)	64,93 <sup>a</sup> (0,98)	64,59 <sup>a</sup> (0,38)	65,31 <sup>a</sup> (0,99)
<b>Sal, %</b>	1,06 <sup>a</sup> (0,05)	1,05 <sup>a</sup> (0,02)	1,05 <sup>a</sup> (0,03)	1,02 <sup>a</sup> (0,04)
<b>Cálcio total, mg/100g</b>	160,4 <sup>a</sup> (1,6)	162,2 <sup>a</sup> (4,2)	160,2 <sup>a</sup> (0,7)	158,5 <sup>a</sup> (4,1)
<b>Cálcio solúvel, mg/100g</b>	105,4 <sup>a</sup> (5,6)	122,9 <sup>b</sup> (5,0)	126,0 <sup>b</sup> (1,9)	135,1 <sup>c</sup> (5,2)
<b>% Cálcio solúvel/Cálcio total</b>	65,7 <sup>a</sup> (2,8)	75,7 <sup>b</sup> (1,2)	78,6 <sup>b</sup> (1,5)	85,3 <sup>c</sup> (2,9)
<b>Proteína, %</b>	10,55 <sup>a</sup> (0,20)	10,63 <sup>a</sup> (0,40)	10,37 <sup>a</sup> (0,18)	10,49 <sup>a</sup> (0,23)
<b>Nitrogênio não-protéico, %</b>	0,02 <sup>a</sup> (0,00)	0,02 <sup>a</sup> (0,00)	0,02 <sup>a</sup> (0,00)	0,02 <sup>a</sup> (0,00)
<b>Grau de dissociação da caseína, %</b>	69,2 <sup>a</sup> (2,8)	89,0 <sup>b</sup> (1,6)	86,6 <sup>b</sup> (1,6)	85,5 <sup>b</sup> (2,1)
<b>Acidez, % ácido láctico</b>	0,68 <sup>a</sup> (0,03)	0,42 <sup>b</sup> (0,01)	0,44 <sup>b</sup> (0,00)	0,46 <sup>b</sup> (0,03)
<b>pH</b>	5,15 <sup>a</sup> (0,01)	5,75 <sup>c</sup> (0,05)	5,61 <sup>b</sup> (0,01)	5,65 <sup>bc</sup> (0,06)

\*Médias com letras iguais, na mesma linha, não diferem significativamente entre si ( $p>0,05$ ).

\*\*Os valores entre parênteses indicam o desvio padrão relativo aos 3 processamentos (replicatas).

Finalmente, a maior proporção de cálcio solúvel encontrada na amostra T em relação à amostra P pode ser explicada pelo fato de que a capacidade dos fosfatos em seqüestrar cálcio é afetada pelo número de ânions fosfato que compõe a cadeia: quanto maior esse número, maior é a capacidade quelante do sal (Dimitreli *et al.*, 2005).

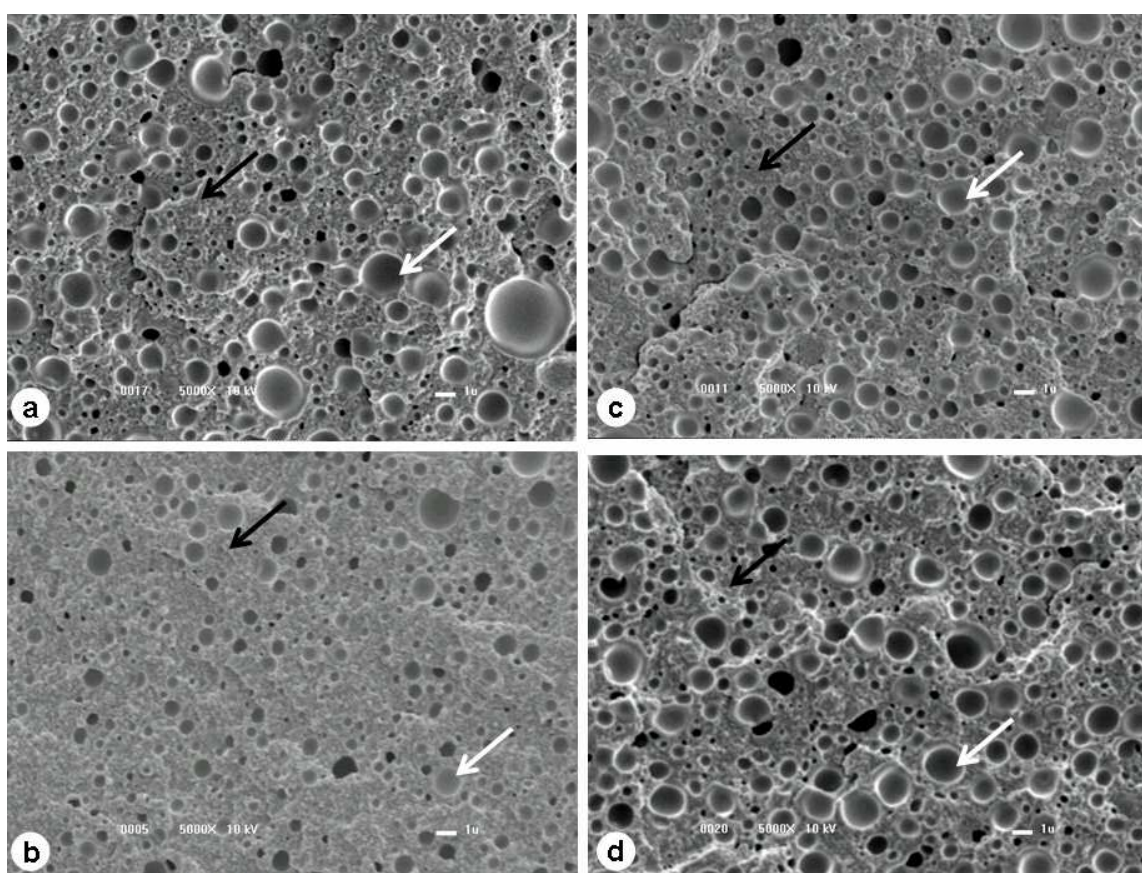
Em relação ao grau de dissociação da caseína, a amostra G apresentou valor significativamente menor que o dos demais análogos, não havendo diferença entre eles. O grau de dissociação da caseína está relacionado com a capacidade de o sal seqüestrar cálcio (Guinee *et al.*, 2004; Dimitreli *et al.*, 2005). De fato, as amostras que apresentaram maiores proporções de cálcio solúvel (P, C e T) também tiveram um maior grau de dissociação caseíca. No entanto, não houve diferença entre a amostra T e as demais, embora esta última tenha apresentado uma % cálcio solúvel/ cálcio total significativamente maior que as demais. Isso pode ser explicado pelo fato de que, além do poder quelante, outros fenômenos estão envolvidos no processo de peptização. Segundo Mizuno & Lucey (2005), em determinadas situações alguns tipos de fosfato induzem lentamente a gelificação ou agregação protéica através da interação entre as moléculas dissociadas de caseína associadas aos ânions fosfato. É possível que, na amostra T, essa gelificação tenha sido um pouco mais intensa que na amostra P, o que explicaria porque não houve diferença entre elas em relação ao grau de dissociação da caseína.

### **3.3. Influência do Tipo de Sal Emulsificante no Grau de Emulsificação dos Análogos de Requeijão Cremoso**

As Figuras 2.1 e 2.2 mostram a microestrutura (aumentos de 5000X e 1500X, respectivamente) dos análogos de requeijão cremoso fabricados com citrato trissódico (a), hexametáfosfato de sódio (b), pirofosfato tetrassódico (c) e tripolifosfato de sódio (d).

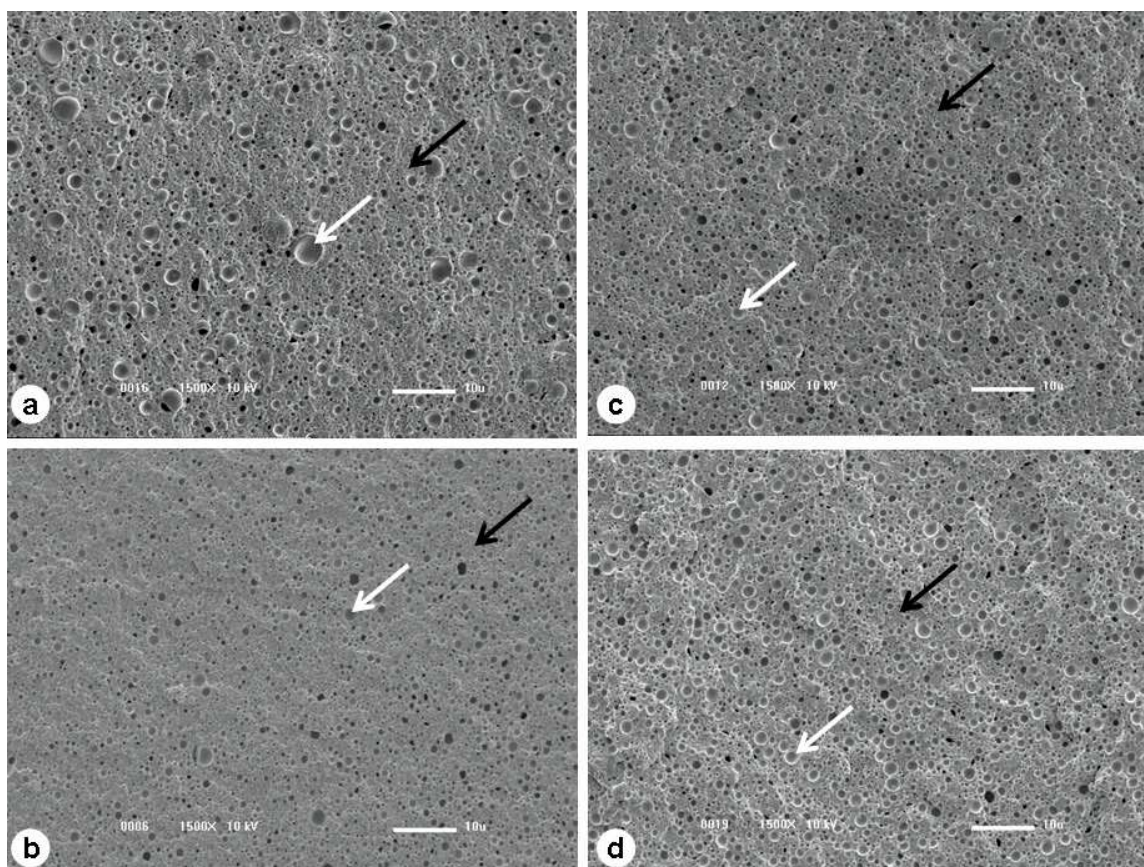
Em todas as amostras, pode-se observar uma estrutura típica de requeijão cremoso: a matriz protéica é contínua, permeada por glóbulos de

gordura (envoltos por uma camada protéica) e, eventualmente, água (pequenos espaços de formato irregular, não cobertos por proteína). Pode ser observado que os glóbulos de gordura apresentam formato predominantemente esférico e se encontram distribuídos uniformemente na matriz protéica, o que condiz com resultados obtidos anteriormente para queijos processados (Tamime *et al.*, 1990; Mistry & Anderson, 1993).



**Figura 2.1.** Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes sais emulsificantes: (a) citrato trissódico, (b) hexametáfosfato de sódio, (c) pirofosfato tetrassódico, (d) tripolifosfato de sódio. Aumento de 5000X, a 10kV. As setas pretas indicam a matriz protéica e as setas brancas indicam concavidades onde se encontravam os glóbulos de gordura. Todas as barras equivalem a 1µm.

O análogo fabricado com hexametáfosfato de sódio apresentou partículas de gordura menores que os demais. Por outro lado, os análogos fabricados com citrato, tripolifosfato e pirofosfato apresentaram partículas de gordura com tamanho similar, com uma ligeira tendência de o produto fabricado com pirofosfato apresentar glóbulos de gordura um pouco menores e de tamanho mais regular.



**Figura 2.2.** Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes sais emulsificantes: (a) citrato trissódico, (b) hexametáfosfato de sódio, (c) pirofosfato tetrassódico, (d) tripolifosfato de sódio. Aumento de 1500X, a 10kV. As setas pretas indicam a matriz protéica e as setas brancas indicam concavidades onde se encontravam os glóbulos de gordura. Todas as barras equivalem a 10  $\mu$ m.

A Tabela 2.2 mostra o tamanho das partículas de gordura (D(3,2)) para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes tipos de sal emulsificante. O tipo de sal emulsificante influenciou significativamente ( $p < 0,05$ ) o tamanho de partícula das amostras, sendo que a amostra G apresentou tamanho de partícula menor que as demais. Embora não tenha havido diferença estatística significativa entre os análogos P, C e T, as amostras C e T tenderam a apresentar tamanhos de partícula maiores que a amostra P, o que condiz com o que foi observado na microestrutura.

**Tabela 2.2.** Valores médios ( $n=3$ ) do tamanho das partículas de gordura (D(3,2)) para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes sais fundentes: hexametáfosfato de sódio (G), pirofosfato tetrasódico (P), citrato trissódico (C) e tripolifosfato pentassódico (T).

	Amostras			
	G	P	C	T
<b>D(3,2) (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	0,97 <sup>b</sup> (0,03)	1,59 <sup>a</sup> (0,04)	1,81 <sup>a</sup> (0,07)	1,74 <sup>a</sup> (0,01)

\*Médias com letras iguais, na mesma linha, não diferem significativamente entre si ( $p > 0,05$ ).

\*\*Os valores entre parênteses indicam o desvio padrão relativo aos 3 processamentos (replicatas).

Os dados obtidos evidenciam que o hexametáfosfato de sódio foi mais eficiente em promover a emulsificação da gordura, uma vez que os glóbulos de gordura ficaram menores na amostra G. Esse resultado aparentemente conflitante, já que o análogo G foi o que apresentou o menor grau de dissociação da caseína, indica que deve haver outros parâmetros que influenciam a cremificação, além do grau de dispersão protéica do produto final.

Uma possível explicação para o fenômeno é que, durante a fabricação, o hexametáfosfato de sódio atuaria promovendo uma efetiva peptização da caseína, o que faz sentido se considerarmos que a capacidade dos fosfatos em seqüestrar o cálcio é tanto maior quanto maior o número de ânions fosfato que compõem a cadeia (Dimitreli *et al.*, 2005). Nessa fase, a caseína solúvel recobriria os glóbulos de gordura, ocorrendo a emulsificação propriamente



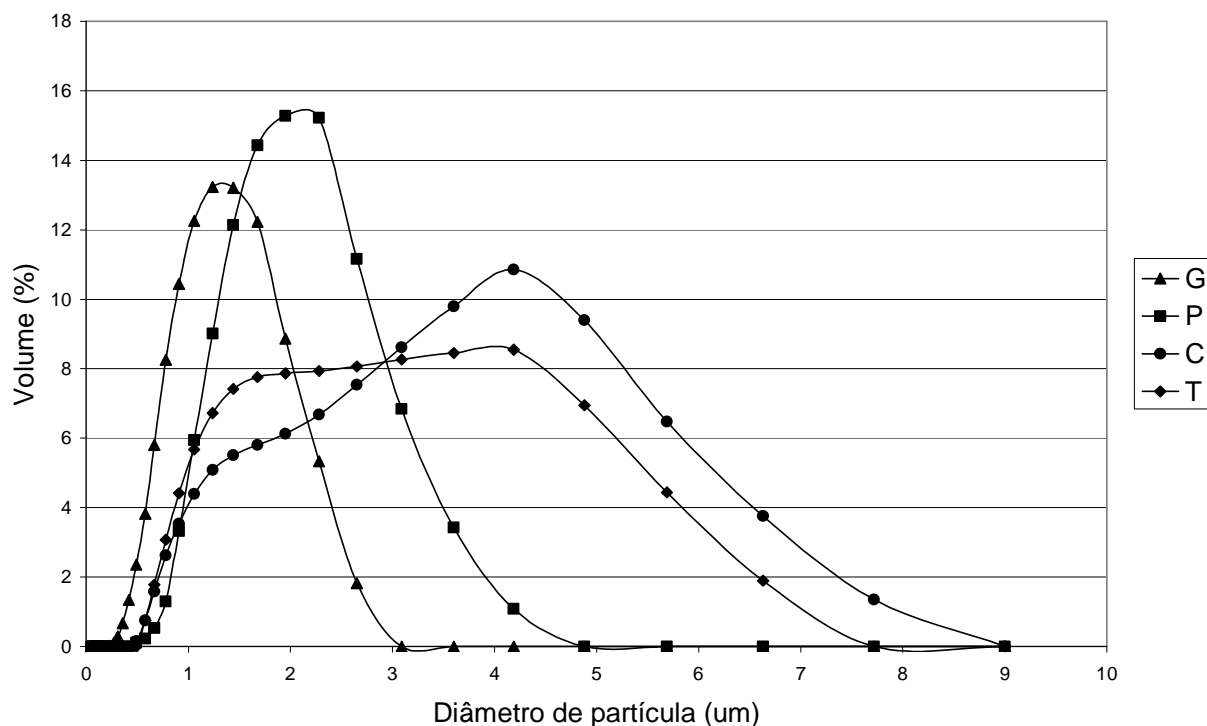
dita. A partir desse ponto ocorreria a diferença entre o hexametáfosfato de sódio e os demais sais. A exposição extensiva dos grupos polares e hidrofóbicos da caseína e o aumento da entropia do sistema conferido pelo aquecimento, associados ao baixo pH, induziriam a formação de novas interações entre as caseínas e entre estas e o fosfato de cálcio, levando à formação de uma nova rede. Essa nova rede, composta pela caseína re-associada e por um novo tipo de fosfato de cálcio insolúvel, seria capaz de aprisionar os pequenos glóbulos de gordura antes formados. No caso dos outros sais, essa re-associação da caseína não ocorreria, ou pelo menos não com tanta intensidade, devido, possivelmente, ao pH mais elevado e às características químicas dos sais.

Embora necessite de mais estudos para sua comprovação, essa teoria é suportada por alguns estudos recentes. Segundo Shirashoji *et al.* (2006), a ação combinada do tratamento térmico e mecânico da massa e dos ânions polivalentes provenientes do sal emulsificante quebra interações intramoleculares, como pontes de hidrogênio, e expõe grupos polares e apolares, criando condições para que ocorram novas interações entre as moléculas de caseína. Durante o resfriamento, as caseínas sofrem um novo processo de agregação, formando uma nova rede. Possivelmente, a matriz formada é tão mais forte quanto maior a dispersão ou exposição da caseína. Mizuno & Lucey (2005) sugerem que, sob certas condições, alguns tipos de polifosfato induzem a agregação ou gelificação das submicelas de caseína dissociadas pela ação do sal, devido à formação de alguns tipos de complexos entre o caseinato e o fosfato de cálcio. Panouillé *et al.* (2004) observaram a agregação e gelificação térmica das submicelas de caseína pela ação do polifosfato, dependendo do pH e da concentração de caseína.

A Figura 2.3 mostra a distribuição de tamanho das partículas de gordura para os análogos fabricados com diferentes tipos de sal emulsificante. Pode-se observar que as amostras G e P apresentaram uma distribuição mais homogênea, enquanto as amostras T e C apresentaram uma faixa mais ampla



de tamanhos de partícula. Esse resultado confirma a tendência observada nas fotografias da microestrutura (Figuras 2.1 e 2.2).



**Figura 2.3.** Distribuição de tamanho das partículas para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes sais emulsificantes. (C): citrato trissódico; (G): hexametáfosfato de sódio; (P): pirofosfato tetrassódico; (T) tripolifosfato de sódio.

A maior homogeneidade na distribuição de tamanho da amostra P em relação às amostras T e C está provavelmente relacionada a mecanismos complexos de dissociação e re-associações moleculares induzidas pelo sal. Como mostra a Tabela 2.1, houve uma tendência de a amostra P apresentar pH mais elevado que as demais. Como já explicado, quanto maior o pH, maior o poder de seqüestrar o cálcio do sal. Isso significa que, durante a fabricação, o pirofosfato tetrassódico atuaria como um emulsificante mais eficiente que o citrato ou o tripolifosfato, expondo mais grupos polares e apolares e promovendo o recobrimento de um número maior de pequenos glóbulos de gordura. Durante o resfriamento, ocorreria a re-associação ou gelificação das

caseínas, “fixando” esses glóbulos. Embora essa re-associação caseica tenha ocorrido em níveis semelhantes para as amostras P, C e T, a distribuição de tamanho dos glóbulos de gordura provavelmente manteve o perfil formado durante a emulsificação.

### **3.4. Influência do Tipo de Sal Emulsificante nas Propriedades Reológicas dos Análogos de Requeijão Cremoso**

#### **3.4.1. Testes oscilatórios**

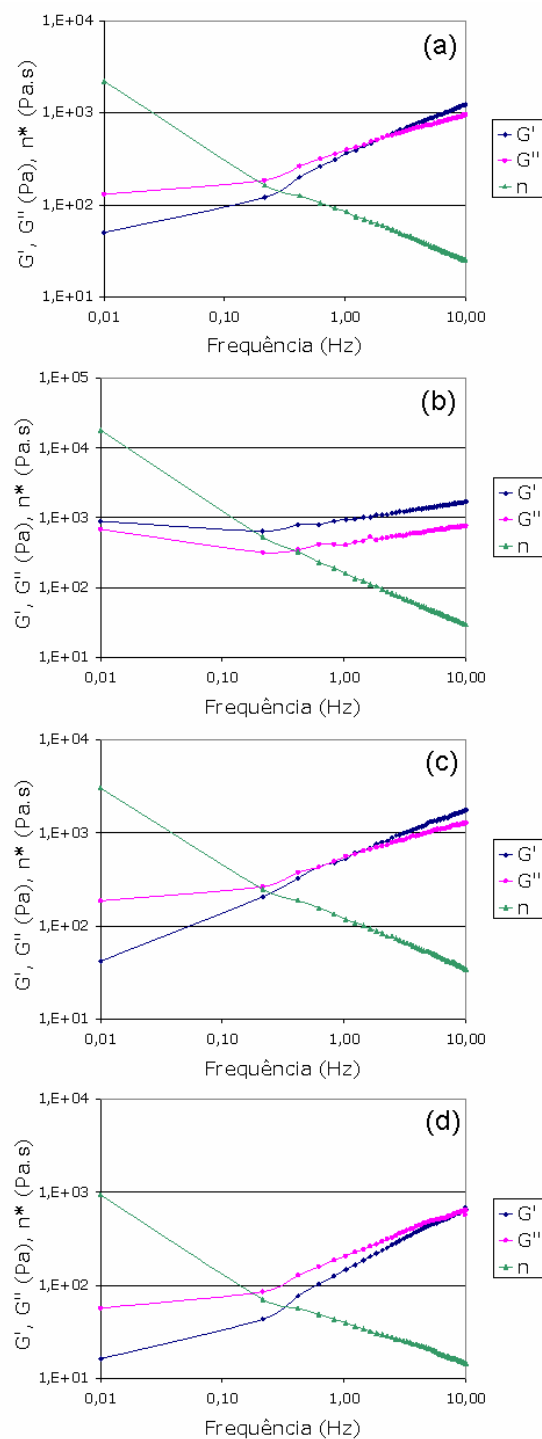
Nos testes oscilatórios, as deformações aplicadas são muito pequenas, o que permite quantificar o caráter viscoso e o elástico separadamente, auxiliando na elucidação da estrutura do produto e dos mecanismos moleculares envolvidos na mesma (Foegeding *et al.*, 2003).

Os análogos fabricados com citrato, pirofosfato e tripolifosfato (Figuras 2.4a, 2.4c e 2.4d) apresentaram comportamento típico de soluções concentradas:  $G''$  foi maior que  $G'$  a baixas frequências,  $G'$  foi maior que  $G''$  a frequências mais altas e  $\eta^*$  apresentou forte dependência da frequência (Morris, 1984). Esse comportamento reflete o tempo necessário para que ocorram rearranjos moleculares. Em frequências mais altas, as ligações intermoleculares não têm tempo suficiente para se desfazer durante o período de oscilação, e por isso a rede se comporta como um gel, apresentando características mais de sólido que de líquido ( $G' > G''$ ). Em frequências menores, as cadeias moleculares têm tempo suficiente para sofrer rearranjos e fluir (Morris, 1984).

Pode-se observar que a frequência em que ocorre a transição é menor na amostra P, seguida das amostras C e T, respectivamente. Isso significa que, na amostra P, as interações moleculares são provavelmente mais fortes que nas amostras C e T, sendo necessárias frequências bem mais baixas para possibilitar rearranjos moleculares. Esse resultado pode ser explicado pelo tamanho e distribuição dos glóbulos de gordura. Nas amostras T e C, os glóbulos de gordura tenderam a ser maiores, além de apresentar menor

uniformidade de tamanho que na amostra P (ver Tabela 2.2 e Figura 2.3). Os glóbulos de gordura emulsificados, cobertos por uma fina camada de caseína, funcionam como grandes partículas de proteína (ou pseudo-proteína), que são incorporadas à rede protéica, aumentando a força do gel (Guinee *et al.*, 2004; Lee *et al.*, 2004; Shirashoji *et al.*, 2006). Quanto maior o diâmetro e menor a uniformidade de tamanho dos glóbulos, menor a área superficial disponível para interação e menor a quantidade de ligações proteína-proteína (Lee *et al.*, 2004; Shirashoji *et al.*, 2006), o que justifica as frequências de transição mais altas encontradas nos análogos C e T em relação a P. Na amostra T (Figura 2.4d), a frequência em que ocorre a transição do comportamento “líquido” para “sólido” é bem mais alta que nas demais, o que indica que as interações moleculares são ainda mais fracas nessa amostra que em C. Como pode ser visto na Tabela 2.1, a amostra T apresentou proporção de cálcio solúvel mais elevada que as demais: isso significa que, nesse produto, a quantidade de pontes de cálcio é menor e, portanto, as ligações intermoleculares devem ser mais fracas.

O análogo fabricado com hexametáfosfato de sódio (Figura 2.4b) apresentou comportamento típico de um gel fraco:  $G'$  foi maior que  $G''$  em toda a faixa de frequência, sendo que ambos os módulos foram pouco dependentes da frequência, e  $\eta^*$  decaiu fortemente com o aumento da frequência (Morris, 1984). Isso indica que o análogo G apresentou uma estrutura mais elástica, com interações moleculares mais fortes que as demais amostras. O baixo grau de dissociação da caseína e a baixa proporção de cálcio solúvel mostram que houve menor solubilização protéica, maior quantidade de cálcio coloidal e, portanto, ligações intra e intermoleculares mais fortes. O tamanho das partículas de gordura também deve ter contribuído, já que, quanto menor o diâmetro dos glóbulos, maior a quantidade de ligações proteína-proteína, o que torna a rede mais estruturada.



**Figura 2.4.** Espectro mecânico dos análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes sais emulsificantes. (a) citrato trissódico; (b) hexametáfosfato de sódio; (c): pirofosfato tetrassódico; (d) tripolifosfato de sódio. Os resultados referem-se ao segundo processamento (replicata).

A Tabela 2.3 mostra os valores médios do módulo de armazenamento, módulo de dissipação, viscosidade complexa e ângulo de fase para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes tipos de sal emulsificante. O tipo de sal emulsificante influenciou significativamente ( $p < 0,05$ ) todos os parâmetros avaliados.

**Tabela 2.3.** Valores médios ( $n=3$ ) dos parâmetros  $G'$  (módulo elástico),  $G''$  (módulo viscoso),  $\eta^*$  (viscosidade complexa) e  $G''/G'$  (ângulo de fase) obtidos nos ensaios oscilatórios, para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes tipos de sal fundente: hexametáfosfato de sódio (G), pirofosfato tetrassódico (P), citrato trissódico (C) e tripolifosfato pentassódico (T). Os valores referem-se à frequência de 5,11 Hz.

Amostra	$G'$ (Pa)	$G''$ (Pa)	$\eta^*$ (Pa.s)	$G''/G'$ (°)
<b>C</b>	779 <sup>b</sup>	680 <sup>b</sup>	32,2 <sup>b</sup>	0,88 <sup>b</sup>
	(48)	(77)	(3,5)	(0,05)
<b>G</b>	1493 <sup>a</sup>	730 <sup>b</sup>	51,8 <sup>a</sup>	0,49 <sup>d</sup>
	(97)	(64)	(4,6)	(0,03)
<b>P</b>	1616 <sup>a</sup>	1196 <sup>a</sup>	62,7 <sup>a</sup>	0,74 <sup>c</sup>
	(129)	(122)	(5,9)	(0,04)
<b>T</b>	427 <sup>b</sup>	464 <sup>b</sup>	19,6 <sup>b</sup>	1,09 <sup>a</sup>
	(22)	(15)	(0,8)	(0,03)

<sup>a,b,c</sup> Médias com letras iguais, na mesma coluna, não diferem significativamente entre si ( $p > 0,05$ ).

\*Os valores entre parênteses indicam o desvio padrão relativo aos 3 processamentos (replicatas).

Os análogos T e C apresentaram valores menores de  $G'$  (módulo elástico) e  $\eta^*$  (viscosidade complexa) que os demais. Esse resultado pode ser explicado pelo tamanho e distribuição dos glóbulos de gordura. Nas amostras T e C, os glóbulos de gordura foram maiores, além de apresentar menor uniformidade de tamanho que nas amostras P e G (ver Tabela 2.2 e Figura 2.3). Como explicado anteriormente, quanto maior o diâmetro e menor a uniformidade de tamanho dos glóbulos, menor a área superficial disponível para interação e menor a quantidade de ligações proteína-proteína capaz de estabilizá-los dentro da matriz protéica (Lee *et al.*, 2004; Shirashoji *et al.*, 2006). Como o número de interações diminui, diminuem também o módulo elástico e a viscosidade aparente (Lee *et al.*, 2004).

O diâmetro dos glóbulos de gordura não foi o único fator que influenciou o módulo de armazenamento, uma vez que, apesar da grande diferença entre os tamanhos de partícula de gordura das amostras P e G (ver Tabela 2.2), não houve diferença entre elas em relação a  $G'$ .

Existem pelo menos duas possíveis explicações para isso. A primeira é o pH da amostra G, que foi significativamente menor que o das demais amostras (ver Tabela 2.1). A diminuição do pH, em valores mais altos que o ponto isoelétrico da caseína, resulta na diminuição das cargas negativas ao redor das proteínas. Isso faz com que diminua a hidratação das mesmas, gerando um decréscimo no volume das partículas de proteína, que por isso ficarão mais distanciadas (Dimitreli *et al.*, 2005). Uma maior distância entre as partículas de caseína reduz as interações proteína-proteína, diminuindo a viscosidade e o módulo de armazenamento  $G'$ .

A segunda explicação é que o tipo de rede formada nas amostras P e G foi diferente. Como explicado no item 3.3, é provável que, durante a fabricação, o hexametáfosfato de sódio atue promovendo uma efetiva peptização da caseína, o que causaria a exposição dos grupos polares e hidrofóbicos da caseína, assim como ocorre com o pirofosfato. Entretanto, o baixo pH da amostra G induziria a formação de novas interações entre as caseínas e entre estas e o fosfato de cálcio, levando à formação de uma nova rede, composta pela caseína re-associada e por um novo tipo de fosfato de cálcio insolúvel. Mizuno e Lucey (2005) também sugeriram essa hipótese como uma possível explicação para o mecanismo de ação dos sais emulsificantes. Essa nova rede seria formada por interações de natureza diferente da observada na amostra P, apresentando, portanto, um comportamento viscoelástico diferenciado. É possível, ainda, que esses dois fenômenos tenham ocorrido concomitantemente, compensando o incremento de  $G'$  causado pelo menor tamanho de partícula de gordura na amostra G, e fazendo com que o valor de  $G'$  desse análogo ficasse semelhante ao do análogo P.

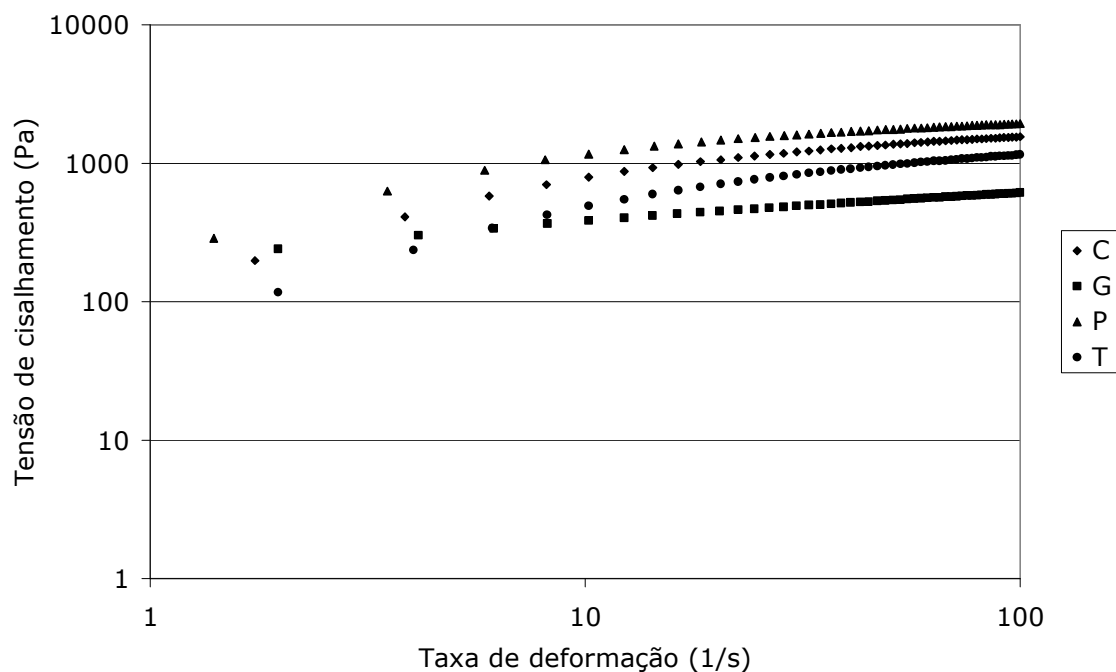
O tipo de sal emulsificante influenciou significativamente o ângulo de fase ( $G''/G'$ ). Em ordem decrescente de  $G''/G'$ , tem-se: tripolifosfato > citrato > pirofosfato > hexametáfosfato de sódio. Um valor alto para o ângulo de fase indica uma rede protéica menos estruturada, que sofreu maior peptização. Esse resultado pode ser explicado pela % de cálcio solúvel/cálcio total e pelo tamanho dos glóbulos de gordura das amostras. Uma alta proporção de cálcio solúvel, como encontrado no análogo T, mostra que houve maior solubilização da caseína, com a conseqüente formação de uma dispersão coloidal estável, menos elástica que a matriz protéica original. O análogo G, por outro lado, apresentou um valor bem menor para  $G''/G'$ , e também valores bem mais baixos para a proporção de Ca solúvel e para o grau de dissociação da caseína. Em relação ao tamanho das partículas de gordura (ver Tabela 2.2), já foi visto que, quanto menor o diâmetro dos glóbulos, maior a área superficial e a quantidade de ligações proteína-proteína, o que torna a rede mais firme e estruturada, com baixo valor de  $G''/G'$ .

### **3.6.2. Testes rotacionais**

Os testes rotacionais avaliam o comportamento dos materiais em escoamento. Esse tipo de ensaio, em que a amostra é submetida a altas deformações, tem aplicação principalmente em projetos de equipamentos de operações unitárias (Lestingi *et al.*, 1998), mas também pode ser útil no desenvolvimento de produtos.

Os dados de tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) em função da taxa de deformação ( $dy/dt$ ) obtidos para a terceira varredura de tensão de cisalhamento, quando o regime permanente é atingido, foram ajustados ao modelo da lei da potência  $\tau = k.(dy/dt)^n$ , onde  $k$  é o índice de consistência e  $n$  é o índice de comportamento. Valores de  $n < 1$  caracterizam o comportamento de fluidos pseudoplásticos (Lee *et al.*, 2004).

A Figura 2.5 mostra as curvas típicas de escoamento em estado estacionário ( $\tau$  versus  $dy/dt$ ) obtidas para a terceira varredura de tensão de cisalhamento.



**Figura 2.5.** Tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes sais emulsificantes. C: citrato trissódico; G: hexametáfosfato de sódio; P: pirofosfato tetrassódico; T: tripolifosfato de sódio. Os resultados referem-se ao segundo processamento (replicata).

A Tabela 2.4 mostra os valores médios dos índices de comportamento e de consistência para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes tipos de sal emulsificante. O tipo de sal emulsificante influenciou significativamente ( $p < 0,05$ ) os dois parâmetros avaliados.

Todos os análogos apresentaram índices de comportamento menores que 1, indicando que a viscosidade aparente diminuiu com o aumento da taxa de deformação aplicada. Nos queijos processados, as moléculas de cadeia



longa (proteínas) tendem a se orientar na direção do movimento do fluido, diminuindo, portanto, a resistência ao escoamento (isto é, a viscosidade) (Damodaran, 1997).

**Tabela 2.4.** Valores médios (n=3) dos parâmetros n (índice de comportamento), k (índice de consistência) e R<sup>2</sup> (índice de determinação) obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais ao modelo da lei da potência\*, para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes tipos de sal fundente: hexametáfosfato de sódio (G), pirofosfato tetrassódico (P), citrato trissódico (C) e tripolifosfato pentassódico (T).

Amostra	n	k (Pa.s <sup>n</sup> )	R <sup>2</sup>
<b>C</b>	0,30 <sup>ab</sup> (0,01)	409,0 <sup>b</sup> (33,9)	0,955
<b>G</b>	0,24 <sup>b</sup> (0,03)	242,7 <sup>c</sup> (23,0)	0,979
<b>P</b>	0,24 <sup>b</sup> (0,03)	701,7 <sup>a</sup> (66,8)	0,928
<b>T</b>	0,36 <sup>a</sup> (0,02)	232,9 <sup>c</sup> (18,8)	0,970

<sup>a,b,c</sup> Médias com letras iguais, na mesma coluna, não diferem significativamente entre si (p>0,05).

\* As curvas obtidas nos ensaios rotacionais (tensão x taxa de deformação) foram ajustadas ao modelo da lei da potência:  $\tau = k \cdot (dy/dt)^n$ , onde  $\tau$  = tensão (Pa), k = índice de consistência (Pa.s<sup>n</sup>), (dy/dt) = taxa de deformação (s<sup>-1</sup>) e n = índice de comportamento (adimensional).

\*\*Os valores entre parênteses indicam o desvio padrão relativo aos 3 processamentos (replicatas).

A amostra T foi a que apresentou o maior valor para o índice de comportamento, indicando uma menor pseudoplasticidade. Isso significa que, nessa amostra, as macromoléculas têm mais mobilidade e mais facilidade em se orientar na direção do fluxo que nas amostras P e G. Uma possível explicação para isso é o tamanho das partículas de gordura (ver Tabela 2.2). Como explicado anteriormente, os glóbulos de gordura emulsificados funcionam como unidades protéicas que são incorporadas à rede de caseína e aumentam a força do gel (Guinee, 2003). Quanto menor o diâmetro dos glóbulos, maior a área superficial e a quantidade de ligações proteína-proteína (Lee *et al.*, 2004), o que torna a rede mais firme e estruturada, de modo que

as moléculas de proteína têm menos mobilidade para se orientar na direção do fluxo.

O índice de consistência ( $k$ ) está relacionado à viscosidade, que, em queijos processados, é atribuída principalmente a interações e forças de atração intermoleculares entre as partículas de proteína (Dimitreli & Thomareis, 2004). Assim, quanto mais água houver entre as partículas de proteína, maior a distância entre elas, e menor o índice de consistência (Dimitreli *et al.*, 2005).

A amostra G apresentou baixo valor de  $k$ , o que pode ser atribuído ao seu baixo pH (ver Tabela 2.1). A diminuição do pH, em valores mais altos que o ponto isoelétrico da caseína, resulta na diminuição das cargas negativas ao redor das proteínas. Isso faz com que diminua a hidratação das mesmas, gerando um decréscimo no volume das partículas de proteína, que por isso ficarão mais distanciadas, diminuindo a viscosidade (Dimitreli *et al.*, 2005).

A amostra P foi a que apresentou o maior valor para  $k$ , o que pode ser atribuído ao seu pH mais elevado (ver Tabela 2.1) e ao menor tamanho das partículas de gordura (ver Tabela 2.2), o que significa um maior número de partículas. Como explicado anteriormente, quanto menor o tamanho dos glóbulos de gordura, maior a força do gel formado, graças ao aumento do número de interações proteína-proteína (Lee *et al.*, 2004; Shirashoji *et al.*, 2006). Quanto maior o número de interações proteína-proteína, maior a viscosidade (Dimitreli *et al.*, 2005).

As amostras C e T, cujos glóbulos de gordura foram maiores que os do análogo P, apresentaram valores de  $k$  mais baixos. No entanto, apesar de não haver diferença no tamanho dos glóbulos de gordura de C e T, o índice de consistência da amostra C foi maior que o da amostra T. Uma possível explicação pode ser a menor proporção de cálcio solúvel/cálcio total do análogo C em relação ao T (ver Tabela 2.1), o que significa mais cálcio ligado à micela de caseína no análogo C. Provavelmente, o maior número de pontes de Ca

entre as micelas de caseína no análogo C, em relação a T, seja responsável pelo maior índice de consistência k.

### **3.6.3. Tixotropia**

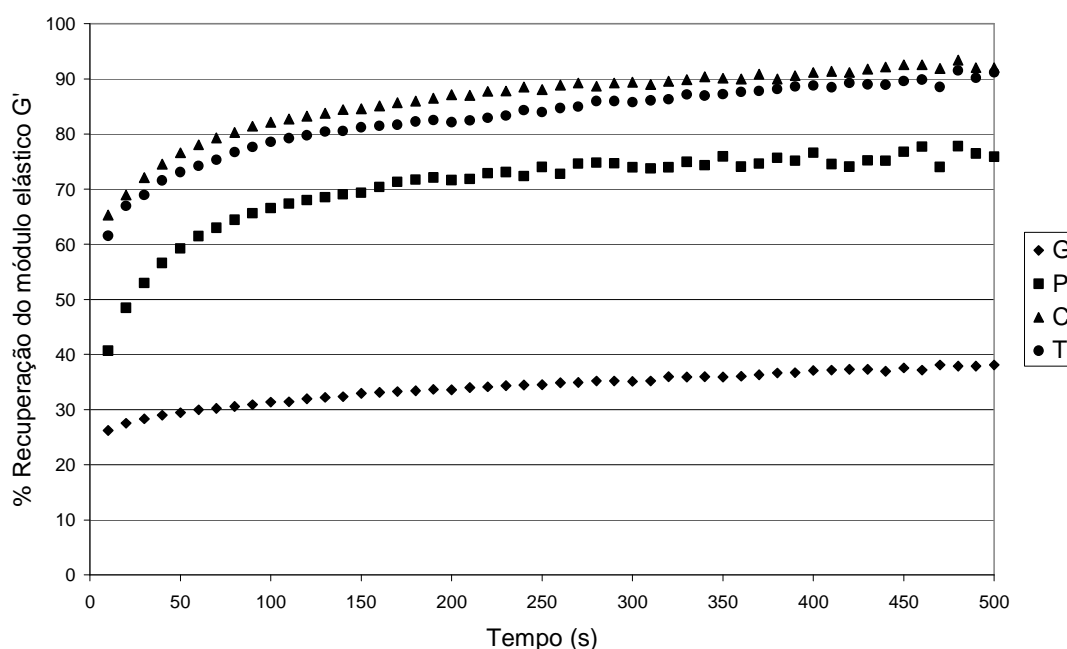
As Figuras 2.6, 2.7 e 2.8 mostram, respectivamente, as porcentagens de recuperação do módulo elástico ( $G'$ ), módulo viscoso ( $G''$ ) e viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes sais emulsificantes após deformação a uma taxa de cisalhamento constante.

Pode ser observado que, para todos os parâmetros avaliados, a porcentagem de recuperação aumentou na seguinte seqüência: hexametáfosfato de sódio < pirofosfato tetrassódico < citrato  $\approx$  tripolifosfato. Nas amostras C e T, as moléculas que ficaram orientadas na direção do fluxo, durante o escoamento, foram capazes de retornar a uma condição muito próxima da original poucos minutos após cessar a aplicação da deformação. No análogo P, e principalmente no G, boa parte das ligações intermoleculares foram irreversivelmente rompidas pela energia mecânica aplicada durante o cisalhamento, e por isso esses análogos não retornaram à sua forma original.

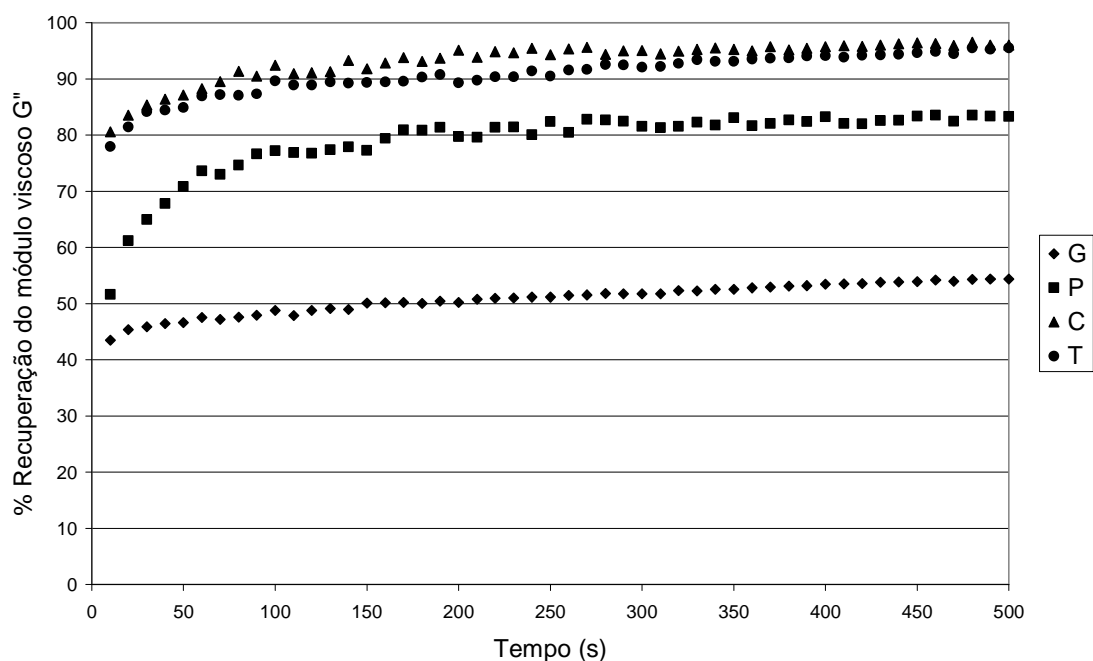
Como já discutido, graças ao menor diâmetro dos glóbulos de gordura, os análogos G e, em menor escala, P apresentaram uma rede protéica mais firme, com um maior número de ligações proteína-proteína que C e T. Provavelmente, essas ligações se romperam durante o cisalhamento, não havendo energia suficiente no sistema para recompô-las após a interrupção da deformação. No caso das amostras C e T, como a quantidade de ligações proteína-proteína é menor e há provavelmente menos ligações cruzadas, as cadeias conseguem se orientar na direção do fluxo sem que ocorra rompimento de ligações, recompondo-se rapidamente assim que cessa a aplicação da deformação.

A tixotropia tem grande importância prática em produtos como o requeijão cremoso. Normalmente, espera-se que um requeijão de qualidade

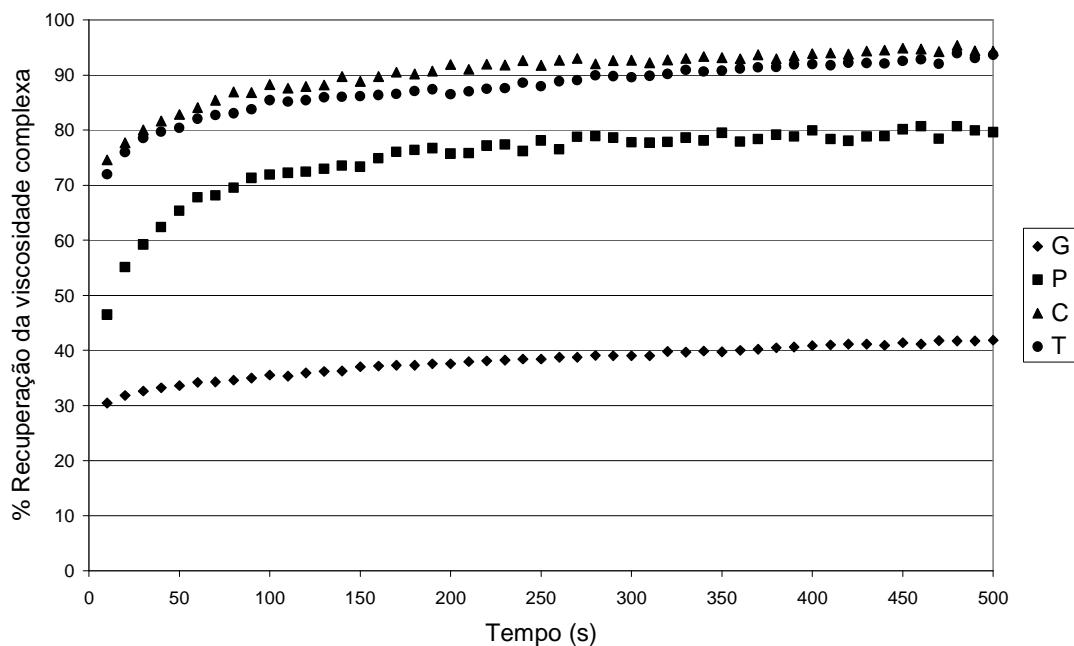
seja fácil de espalhar, mas que não escorra após ser espalhado, permanecendo com textura cremosa. Em termos reológicos, isso significa que o produto deve recuperar a estrutura original (ou pelo menos boa parte dela) assim que cessa a aplicação da deformação. Nesse sentido, os análogos T, C estão mais próximos de um requeijão característico do que o análogo G.



**Figura 2.6.** Porcentagem de recuperação do módulo elástico  $G'$  para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes sais emulsificantes. (G): hexametáfosfato de sódio; (P): pirofosfato tetrassódico; (C): citrato trissódico; (T) tripolifosfato de sódio.



**Figura 2.7.** Porcentagem de recuperação do módulo viscoso  $G''$  para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes sais emulsificantes. (G): hexametáfosfato de sódio; (P): pirofosfato tetrassódico; (C): citrato trissódico; (T) tripolifosfato de sódio.



**Figura 2.8.** Porcentagem de recuperação da viscosidade complexa para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes sais emulsificantes. (G): hexametáfosfato de sódio; (P): pirofosfato tetrassódico; (C): citrato trissódico; (T) tripolifosfato de sódio.

#### 4. CONCLUSÕES

O tipo de sal emulsificante influenciou os mecanismos de peptização e emulsificação e, conseqüentemente, as características reológicas dos análogos de requeijão cremoso. O hexametáfosfato de sódio foi o mais eficiente em promover a emulsificação da gordura, embora tenha apresentado os menores valores para a porcentagem de cálcio solúvel/ cálcio total e o grau de dissociação da caseína. Esse resultado sugere que o grau de dissociação caseíco e a proporção de cálcio solúvel do produto final nem sempre são os parâmetros mais adequados para avaliar a eficiência do sal emulsificante, já que durante o resfriamento e o armazenamento podem ocorrer re-associações protéicas capazes de alterar significativamente a estrutura da rede de caseína formada pela ação do sal. Entre os demais sais testados, o tripolifosfato pentassódico foi o que apresentou o maior poder de seqüestrar o cálcio. Por outro lado, a habilidade de dispersar e hidratar a caseína, medida pelo grau de dissociação caseíco, foi praticamente igual para o pirofosfato tetrassódico, o tripolifosfato pentassódico e o citrato trissódico. Estes dois últimos sais foram os que resultaram no menor grau de emulsificação da gordura. As diferenças observadas nas propriedades reológicas tiveram relação com o efeito de cada sal sobre a peptização e a emulsificação. Nos ensaios oscilatórios, os menores valores de  $G'$  (módulo elástico) e  $\eta^*$  (viscosidade complexa) e os maiores valores para o ângulo de fase ( $G''/G'$ ) foram observados nos análogos fabricados com citrato e tripolifosfato, o que pode ser atribuído ao menor grau de emulsificação da gordura apresentado por esses análogos em relação aos demais. O menor valor para o ângulo de fase, por outro lado, foi obtido para o análogo fabricado com hexametáfosfato de sódio, que apresentou o maior grau de emulsificação e o menor grau de peptização e, portanto, a rede protéica com maior quantidade de interações moleculares.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AOAC – ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of AOAC International**. 16 ed. Gaithersburg, Maryland: AOAC International, 1997. Vol. II.
- BACHMANN, H. Cheese analogues: a review. **International Dairy Journal**, v.11, p.505-515, 2001.
- BERGER, W.; KLOSTERMEYER, H.; MERKENICH, K.; UHLMANN, G. **Processed cheese manufacture: a JOHA Guide**. Ladenburg: BK Ladenburg, 1989. 238p.
- CAVALIER-SALOU, C.; CHEFTEL, J.C. Emulsifying salts influence on characteristics of cheese analogs from calcium caseinate. **Journal of Food Science**, v.56, p.1542-1547, 1991.
- DAMODARAN, S. Food proteins: An overview. In: DAMODARAN, S.; PARAF, A. **Food proteins and their applications**. New York, Basel, Hong Kong: Marcel Dekker, Inc., 1997. pp. 1-24.
- DIMITRELI, G.; THOMAREIS, A.S. Effect of temperature and chemical composition on processed cheese apparent viscosity. **Journal of Food Engineering**, v.64, 265-271, 2004.
- DIMITRELI, G.; THOMAREIS, A.S.; SMITH, P.G. Effect of emulsifying salts on casein peptization and apparent viscosity of processed cheese. **International Journal of Food Engineering**, v.1, n.4, p.1-15, 2005.
- EMBRAPA GADO DE LEITE. **Produção brasileira de queijo**. Disponível em: <http://www.cnpqi.embrapa.br/producao/04industria/tabela04.24.php>. Acesso em 5 jun. 2006.
- FERNANDES, A.G. Sais emulsificantes. In: MARTINS, J.F.P.; FERNANDES, A.G. (Ed.) **Processamento de requeijão cremoso e outros queijos fundidos**. Campinas: Instituto de Tecnologia de Alimentos, 1981b. Cap. 4, p.IV1-IV7.
- FOEGEDING, E.A.; BROWN, J.; DRAKE, M.; DAUBERT, C.R. Sensory and mechanical aspects of cheese texture. **International Dairy Journal**, v.13, p.585-591, 2003.
- FOX, P.F.; GUINEE, T.P.; COGAN, T.M.; MCSWEENEY, P.L.H. Processed Cheese and Substitute or Imitation Cheese Products. In: FOX, P.F.; GUINEE, T.P.; COGAN,

- T.M.; McSWEENEY, P.L.H. **Fundamentals of Cheese Science**. Gaithersburg: Aspen, 2000. Cap.18, p.429-451.
- GUINEE, T.P. Role of protein in cheese and cheese products. In: FOX, P.F.; McSWEENEY, P.L.H. (Eds.) **Advanced Dairy Chemistry Volume 1: Proteins. 3<sup>rd</sup> Ed. Part B**. New York: Kluwer Academic/ Plenum Publishers, 2003. Cap.25, p.1083-1074.
- GUINEE, T.P.; CARIC, M.; KALÁB, M. Pasteurized processed cheese and substitute/imitation cheese products. In: FOX, P.F.; McSWEENEY, P.L.H.; COGAN, T.M.; GUINEE, T.P. (Eds.) **Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology Volume 2: Major cheese groups. 3<sup>rd</sup> Ed.** London: Elsevier Ltd., 2004. p.349-394.
- GUPTA, S.K.; KARAHADIAN, C.; LINDSAY, R.C. Effect of emulsifier salts on textural and flavor properties of processed cheeses. **Journal of Dairy Science**, v.67, p.764-778, 1984.
- LEE, S.K.; ANEMA, S.; KLOSTERMEYER, H. The influence of moisture content on the rheological properties of processed cheese spreads., **International Journal of Food Science and Technology**, v.39, p.763-771, 2004.
- LESTINGI, M.B.; CUNHA, R.L.; MENEGALLI, F.C. Análise dos parâmetros viscoelásticos de requeijão cremoso e influência da composição. **Anais do II Congresso Ibero Americano de Ingenieria de Alimentos**, 24-27 março, Bahia Blanca, Argentina, 1998.
- METZGER, L.E.; BARBANO, D.M.; KINDSTEDT, P.S. Effect of milk preacidification on low fat mozzarella cheese: III. Post-melt chewiness and whiteness. **Journal of Dairy Science**, v.84, n.6, 2001.
- MEYER, A. **Process cheese manufacture**. London: Food Trade Press, 1973. 360p.
- MINISTÉRIO DO ESTADO DA AGRICULTURA E DO ABASTECIMENTO. Aprova o Regulamento Técnico para Fixação de Identidade e Qualidade do Requeijão ou Requesón. Portaria no. 359, de 04 de setembro de 1997. Disponível em: <http://www.agricultura.org.br>. Acesso em: 15 jun. 2003.
- MISTRY, V.V.; ANDERSON, D.L. Composition and microstructure of commercial full-fat and low-fat cheeses. **Food Structure**, 12, 259-266, 1993.



- MIZUNO, R.; LUCEY, J.A. Effects of emulsifying salts on the turbidity and calcium-phosphate-protein interactions in casein micelles. **Journal of Dairy Science**, v.88, p.3070-3078, 2005.
- MORRIS, E.R. Rheology of hydrocolloids. In: PHILLIPS, G.O., WEDLOCK, D.J., WILLIAMS, P.A. (Ed.) **Gums and stabilizers for the food industry 2**. Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt: Pergamon Press, 1984. Cap. 2, p.57-78.
- OLIVEIRA, J.S. **Queijo: Fundamentos Tecnológicos**. Campinas: Ícone, 1986. 146p.
- PANOUILLE, M.T.; NICOLAI, T.; DURAND, D. Heat induced aggregation and gelation of casein submicelles. **International Dairy Journal**, v.14, p.297-303, 2004.
- RAND, M.C.; GREENSBERG, A.E.; TARAS, M.J. (Eds.) **Standard methods for examination of water and wastewater**. 14a. ed. Washington: American Public Health Association, 1975. p.189-190.
- RICHARDSON, G.H. (Ed.) **Standard methods for examination of dairy products**. 15a. ed. Washington: American Public Health Association, 1985. p.340-342.
- SHIRASHOJI, N.; JAEGGI, J.J.; LUCEY, J.A. Effect of trisodium citrate concentration and cooking time on the physicochemical properties of pasteurized process cheese. **Journal of Dairy Science**, v.89, p.15-28, 2006.
- TAMIME, A.Y.; KALÁB, M.; DAVIES, G.; YOUNIS, M.F. Microstructure and firmness of processed cheese manufactured from Cheddar cheese and skim milk powder cheese base. **Food Microstructure**, 9, 23-37, 1990.
- ZEHREN, V.L.; NUSBAUM, D.D. **Process cheese**. Madison: Cheese Reporter Publishing Company, 1992. 363p.



### **CAPÍTULO III**

#### **EFEITO DO TIPO DE SAL EMULSIFICANTE NA CAPACIDADE DE DERRETIMENTO, COR, PERFIL DE TEXTURA E ACEITAÇÃO SENSORIAL DE ANÁLOGOS DE REQUEIJÃO CREMOSO**

*Este trabalho será submetido a publicação na revista "International Journal of  
Dairy Technology"*

## RESUMO

*O requeijão cremoso é um queijo tipicamente brasileiro, e que apresenta um consumo expressivo no mercado nacional. Recentemente, tem sido observado um crescente interesse dos fabricantes pelos análogos de queijo, o que pode ser atribuído à redução dos custos de produção e à possibilidade de desenvolvimento de produtos com características funcionais bem definidas e adequadas a aplicações específicas. Este trabalho teve por objetivo avaliar o efeito de diferentes tipos de sal emulsificante (citrato de sódio - C, hexametáfosfato de sódio - G, tripolifosfato de sódio - T e pirofosfato tetrassódico - P) sobre as características sensoriais e funcionais de análogos de requeijão cremoso fabricados a partir de ingredientes anidros. Os análogos obtidos foram avaliados quanto à composição química, grau de dissociação da caseína, tamanho de partículas de gordura, capacidade de derretimento, cor, perfil de textura e aceitação sensorial. O tipo de sal emulsificante influenciou a capacidade de derretimento, a cor, a textura e aceitação sensorial dos análogos de requeijão cremoso, o que pode ser atribuído aos diferentes mecanismos de atuação de cada sal sobre a estrutura protéica durante a fabricação. O análogo G foi o que mais se diferenciou dos demais, apresentando menor derretimento, cor mais branca e maiores firmeza, gomosidade e adesividade. As diferenças de textura tiveram impacto na aceitação sensorial, sendo preferido o análogo T, que apresentou os menores valores para a firmeza, gomosidade e adesividade. Com exceção da amostra G, todos os outros análogos apresentaram boa aceitação sensorial (notas maiores que 6,0 para todos os atributos avaliados), o que evidenciou a viabilidade técnica da obtenção de um produto similar ao requeijão cremoso tradicional a partir de ingredientes anidros.*

*Palavras-chave: análogo de queijo processado, peptização, derretimento, perfil de textura, avaliação sensorial, cor*

## ABSTRACT

*'Requeijão cremoso' is a traditional brazilian processed cheese, showing ample acceptance on the national market. Recently, manufacturers have been increasingly interested for cheese analogues, which can be attributed to the reduction in product manufacturing costs and to the possibility of developing products with well defined functional characteristics for specific applications. The objective of this work was to evaluate the effect of different types of emulsifying salts (sodium citrate - C, sodium hexametaphosphate - G, sodium tripolyphosphate - T and tetrassodium pyrophosphate - P) on sensory and functional characteristics of 'requeijão cremoso' cheese analogues obtained from anhydrous ingredients. The physical-chemical composition, degree of casein dissociation, fat particle size, melting capacity, colour, texture profile and sensory acceptance of the analogues were determined. The type of emulsifying salt influenced the melting capacity, colour, texture and sensory acceptance of 'requeijão cremoso' cheese analogues, which may be attributed to the different mechanisms of action of each salt on protein structure during manufacture. The analogue G was the one that most differentiated from the others, presenting lower melting, whiter colour and higher values for firmness, gumminess and adhesiveness. The differences in texture had impact on sensory acceptance: the consumers preferred sample T, which presented the lowest values for firmness, gumminess and adhesiveness. With the exception of sample G, all the analogues presented good sensory acceptance (means above 6.0 for all the attributes evaluated), which showed the technical viability of obtaining a product similar to traditional 'requeijão cremoso' from anhydrous ingredients.*

Key-words: processed cheese analogue, peptization, melting, texture profile, sensory analysis, colour

## 1. INTRODUÇÃO

O requeijão cremoso é um queijo processado tipicamente brasileiro, de origem artesanal, que apresenta consumo expressivo no mercado nacional. Em 2004, foram comercializadas cerca de 30.000 toneladas desse produto, o que corresponde a 7% da produção total de queijos (Embrapa Gado de Leite, 2006).

Por ser um queijo relativamente simples do ponto de vista tecnológico e sensorial, o requeijão cremoso apresenta boas possibilidades de ser substituído com sucesso por um análogo. Os análogos de queijo podem ser definidos como queijos imitação, obtidos a partir de ingredientes lácteos ou não-lácteos, usando técnicas similares às utilizadas na fabricação de queijos processados (Bachmann, 2001). A fabricação do requeijão cremoso diretamente a partir de ingredientes anidros não apenas reduziria os custos de fabricação, pois eliminaria a etapa de obtenção da massa, como facilitaria a padronização das condições de processamento e também da qualidade do produto final, já que o efeito das variações sazonais sobre as matérias-primas seria minimizado. Além disso, o uso da tecnologia de análogos tornaria mais fácil a obtenção de requeijões cremosos com propriedades funcionais específicas, como queijos imitação com boas características de derretimento, adequados a aplicações culinárias, ou com boa espalhabilidade, etc. (Abou El-Nour *et al.*, 1998; Bachmann, 2001; Guinee *et al.*, 2004).

Uma das variáveis que mais influencia as características funcionais dos queijos processados é o tipo de sal emulsificante (SE). Atualmente, três categorias de SE são empregadas na fabricação de queijos fundidos: citratos, monofosfatos e polifosfatos, e cada grupo confere características específicas ao produto final (Berger *et al.*, 1989). Apesar do emprego extensivo dos SEs na fabricação de queijos processados, a literatura apresenta resultados conflitantes sobre a ação desses sais na funcionalidade dos queijos. Isso pode ser atribuído ao uso de diferentes matérias-primas, diferentes condições de processamento e à dificuldade de controlar e padronizar todas as variáveis do

processo que não estejam sendo estudadas. Além disso, quando se usa uma combinação de dois ou mais tipos de sal, o que é bastante comum, torna-se mais complicado tirar conclusões sobre o efeito individual de cada um deles (Mizuno & Lucey, 2005). A tecnologia de análogos permite estudar mais adequadamente como cada tipo de SE influencia as propriedades funcionais dos queijos, pois permite tratá-los como sistemas modelo, onde as variáveis são limitadas e bem conhecidas.

Este trabalho teve por objetivo avaliar o efeito de diferentes tipos de sal emulsificante (citrato de sódio, hexametáfosfato de sódio, tripolifosfato de sódio e pirofosfato tetrassódico) sobre a capacidade de derretimento, a cor, o perfil de textura e a aceitação sensorial de análogos de requeijão cremoso obtidos a partir de ingredientes anidros.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1. MATÉRIAS-PRIMAS**

Foram utilizados os seguintes ingredientes na fabricação dos análogos:

- Fonte protéica: caseinato de cálcio;
- Fonte de gordura: gordura de leite anidra (*butter oil*);
- Sais emulsificantes: citrato de sódio ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$ ) , hexametáfosfato de sódio ou sal de Graham ( $(\text{NaPO}_3)_n$ ,  $10 \leq n \leq 25$ ), tripolifosfato de sódio ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ) e pirofosfato tetrassódico ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ );
- Coadjuvantes tecnológicos: cloreto de sódio e ácido láctico de padrão alimentar.

### **2.2. Análises de Caracterização das Matérias-Primas**

O *butter oil* foi avaliado em triplicata em relação aos teores de umidade, segundo procedimento AOAC 926.08 (AOAC, 1997) e gordura, pelo método de Mojonnier, segundo procedimento AOAC 989.05 (AOAC, 1997). O caseinato de cálcio foi avaliado em triplicata em relação aos teores de umidade, segundo procedimento AOAC 926.08 (AOAC, 1997); nitrogênio total, pelo método de Kjeldahl, segundo procedimento AOAC 991.20 (AOAC, 1997); e gordura, pelo método de Mojonnier, segundo procedimento AOAC 989.05 (AOAC, 1997).

### **2.3. Processamento dos Análogos de Requeijão**

Os análogos foram formulados de acordo com os requisitos exigidos pela legislação para o requeijão cremoso: umidade – máx. 65% e gordura em base seca – mín. 55% (Ministério do Estado da Agricultura e do Abastecimento, 1997).

Os experimentos preliminares mostraram que os análogos formulados com 62-64% de umidade, 10,5% de proteína, 1,0% de NaCl e 2,3% de sal emulsificante em base seca apresentaram textura e aparência características de requeijão cremoso. Assim sendo, essa formulação foi utilizada como ponto



de partida em todos os processamentos. Além disso, ficou definido que seria necessário adicionar ácido láctico à fórmula, para garantir o desenvolvimento do sabor característico de requeijão cremoso. Os testes preliminares mostraram que a quantidade ideal de ácido láctico 85% a ser adicionada foi a suficiente para reduzir o pH da massa (isto é, da mistura de caseinato+água) para 5,3.

O processo de fabricação dos análogos foi realizado em uma máquina homogeneizadora-trituradora Stephan-Geiger (Stephan Machinery Singapore Pte Ltd, Warehouse, Singapore), modelo UM12, com capacidade para 8 kg de produto, duas velocidades de agitação (1500 e 3000 rpm) e aquecimento por injeção indireta de vapor. O processamento, também definido em testes preliminares, foi o seguinte:

- 1) Inicialmente, a água, o ácido láctico e o caseinato foram misturados a frio e homogeneizados com o auxílio de um mixer. A mistura foi mantida refrigerada e em repouso por uma noite, a fim de garantir a completa hidratação do caseinato.
- 2) A mistura de água + caseinato foi transferida para a Stephan e em seguida adicionou-se o sal fundente, previamente diluído em água. A massa resultante foi misturada a 3000 rpm e aquecida até 70°C/2 min.
- 3) Em seguida, foram adicionados os demais ingredientes (gordura e cloreto de sódio) e a mistura foi aquecida a 90°C/3 min, sob agitação constante.

O produto foi envasado a quente em copos plásticos previamente sanitizados com solução de hipoclorito de sódio a 200 ppm e selados com tampas de alumínio igualmente higienizadas. Após resfriamento em água gelada, os produtos foram armazenados em câmara fria a 5°C.

## 2.4. Caracterização Físico-Química dos Análogos

As amostras de análogos de requeijão cremoso foram avaliadas em triplicata em relação aos seguintes parâmetros físico-químicos: pH, pelo método potenciométrico (potenciômetro Digimed DM20, Digicron Analítica Ltd., Santo Amaro, SP, Brasil); acidez titulável, segundo procedimento AOAC 920.124 (AOAC, 1997); umidade, segundo procedimento AOAC 926.08 (AOAC, 1997); nitrogênio total (NT), pelo método de Kjeldahl, segundo procedimento AOAC 991.20 (AOAC, 1997); nitrogênio não-protéico (NNP), pelo método de Kjeldahl, segundo procedimento AOAC 991.21 (AOAC, 1997); proteína total, multiplicando-se o teor de NT pelo fator de conversão 6,38; proteína real, calculada como (NT-NNP) x 6,38; gordura, pelo método de Mojonier, segundo procedimento AOAC 989.05 (AOAC, 1997); cálcio total (CT), pelo método de dureza parcial da água (Rand *et al.*, 1975); cálcio solúvel em água (CSA), conforme metodologia descrita por Metzger *et al.* (2001), seguida de quantificação pelo método de dureza parcial da água (Rand *et al.*, 1975); e sal, pelo método de Volhard (Richardson, 1985).

## 2.5. Grau de Dissociação da Caseína

Os análogos foram avaliados em relação ao teor de nitrogênio não sedimentável (NNS), que foi determinado no sobrenadante formado após a ultracentrifugação (300000 x g, 1h, 20°C) de uma dispersão de 1 g de produto em 9 g de água destilada (Cavalier-Salou & Cheftel, 1991). A partir do teor de NNS, foi determinado o grau de dissociação da caseína (GDCn), definido como:

$$GDCn = \frac{NNS - NNC}{NT - NNC} = \frac{NNS}{NT},$$

onde NNC corresponde ao teor de nitrogênio não-caséico e foi considerado insignificante (< 3 %). O grau de dissociação da caseína corresponde à proporção de caseinato presente na forma de monômeros ou oligômeros de caseína (Cavalier-Salou & Cheftel, 1991).

## **2.6. Avaliação do tamanho das partículas de gordura**

Os análogos foram avaliados em duplicata em relação ao tamanho das partículas de gordura conforme a metodologia descrita por Lee *et al.* (2004). Uma quantidade de 0,5 g de amostra foi dispersa em 50 mL de solução de EDTA (0,375% p/p) e Tween 20 (0,125% v/v), e o pH foi ajustado a 10 usando hidróxido de sódio 1N. Após uma noite na geladeira (7°C), as amostras foram colocadas à temperatura ambiente por cerca de 1 hora. Em seguida, as suspensões foram levadas para leitura em um Analisador de Tamanho de Partículas por Difração à Laser Mastersizer S, modelo S-MAM 5005, da marca Malvern. O tamanho de partícula obtido, D(3,2), foi o diâmetro médio das partículas, calculado como a relação entre o volume e a área superficial total das mesmas. A distribuição de tamanho das partículas de gordura também foi obtida.

## **2.7. Teste de Derretimento**

Para o teste de derretimento, foi utilizado o método descrito por Olson & Price (1958), adaptado às condições do requeijão cremoso, conforme descrito por Gigante (1998). Para se definir as condições a serem usadas para os análogos de requeijão cremoso, foram realizados testes preliminares com diferentes amostras comerciais. Os testes indicaram que as condições adequadas a serem usadas eram 110°C/7 min (5+2 min). Amostras de 15,00 ± 0,20 g foram pesadas diretamente dentro de tubos de derretimento. Os tubos (cilindros de vidro com 250 mm de comprimento e 30 mm de diâmetro, dotados de rolhas de borracha nas partes superior e inferior) tiveram gravadas duas linhas de referência no vidro, no sentido longitudinal e transversal. Após a pesagem, os tubos foram deixados em pé em um banho de gelo por 30 minutos. A rolha de borracha foi então ajustada até que a superfície do queijo ficasse alinhada com a linha de referência transversal gravada no vidro. Em seguida, os tubos foram colocados horizontalmente sobre um suporte de madeira. O conjunto tubos + suporte foi levado a uma estufa com circulação forçada de ar a 110°C durante 5 min. Após esse tempo, o suporte foi retirado

da estufa e inclinado a 45°, a fim de interromper o fluxo do queijo. Foi marcada a distância do fluxo a partir da linha de referência até a borda da amostra derretida. Em seguida, o suporte foi recolocado na posição horizontal e levado à estufa por mais 2 min, repetindo-se a marcação da distância. A distância total, em cm, percorrida pela amostra nos 5 + 2 min de aquecimento foi denominada “fluxo de queijo” e usada como índice de derretimento.

## **2.8. Avaliação da Cor**

Para a avaliação instrumental da cor foi utilizado um colorímetro da marca Hunterlab (Hunter Associates Laboratory, Inc., Reston, VA, USA), modelo Color Quest II. A escala de cor utilizada foi CIE Lab ( $L^*a^*b^*$ ), com iluminante D65 (6900°K) e abertura de 10°. O valor de  $L^*$  representa a luminosidade da amostra, variando de preto (0) a branco (100); o valor de  $a^*$  representa a cor, variando de vermelho (+) a verde (-); e o valor de  $b^*$  representa a cor, variando de amarelo (+) a azul (-). O aparelho foi calibrado no modo de reflectância especular excluída usando placas de referência branca (C6299 Hunterlab Color Standard) e cinza (C6299G Hunterlab Color Standard). Para a leitura, foi utilizada uma cubeta de quartzo de 20 mm. Além dos valores de  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , foram obtidos os valores do índice de brancura WI CIE e do índice de amarelo YI D1925 (2/C), calculados pelo equipamento.

## **2.9. Avaliação do Perfil de Textura**

O perfil de textura dos análogos foi determinado utilizando-se um texturômetro universal TAXT2 (Stable Micro Systems Ltd., Surrey, UK), equipado com célula de carga de 5,0 kg. Um dia antes da análise, as amostras foram transferidas para béqueres plásticos de 100 mL, que foram completados até a marca de 100 mL, tomando-se muito cuidado para evitar a formação de bolhas. Os béqueres contendo as amostras foram cobertos com papel alumínio e mantidos em BOD a 10°C por uma noite. As amostras foram retiradas da BOD uma a uma, imediatamente antes da realização do teste, que foi conduzido segundo metodologia descrita por Rapacci (1997). Após a calibração

do texturômetro, foi realizada a determinação do perfil de textura fazendo o corpo de prova (cilindro de acrílico de 25 mm de diâmetro, não lubrificado) penetrar 10,0 mm na amostra, a uma velocidade de  $1,0 \text{ mm.s}^{-1}$ . Alcançados os 10,0 mm de distância, a compressão era interrompida e o corpo de prova retornava à posição original, a uma velocidade de  $1,0 \text{ mm.s}^{-1}$ . Em seguida, iniciava-se o segundo ciclo de compressão, com o corpo de prova penetrando novamente na amostra até uma distância de 10,0 mm, a uma velocidade de  $1,0 \text{ mm.s}^{-1}$ . Alcançada a distância de 10,0 mm, a compressão era novamente interrompida e o corpo de prova retornava à posição inicial. Foram obtidos dados de força em função do tempo para os dois ciclos de compressão e descompressão. Utilizando-se a função “perfil de textura” (TPA) do *software* do TAXT2, foram obtidos valores para os seguintes parâmetros: elasticidade, gomosidade, adesividade e firmeza. Todas as determinações foram realizadas em quadruplicata.

## **2.10. Planejamento Experimental**

Foi adotado um delineamento experimental do tipo aleatorizado em blocos. O fator estudado foi o tipo de sal emulsificante (citrato de sódio, hexametáfosfato de sódio, tripolifosfato de sódio e pirofosfato tetrassódico). Foram realizados 4 ensaios em triplicata, totalizando 12 ensaios. Os resultados foram avaliados através de Análise de Variância (ANOVA), utilizando-se o teste de Tukey para verificar diferenças entre as médias ( $p < 0,05$ ).

## **2.11. Avaliação Sensorial**

Os análogos de requeijão cremoso foram submetidos a um teste de avaliação sensorial aplicado a 100 consumidores não treinados. Foi utilizado o delineamento em blocos completos casualizados, usando-se a técnica de apresentação monádica. A ordem de apresentação das amostras foi balanceada, de forma a evitar vícios nos resultados. Os testes foram realizados em cabines individuais, sob luz branca. Os provadores receberam amostras de aproximadamente 20 g de produto, servidas na temperatura de conservação

(geladeira), em copos plásticos descartáveis codificados com números de 3 dígitos, acompanhadas de colherinhas, para degustar o produto puro, e de uma faca e uma bolacha tipo *cream cracker*, para a avaliação da espalhabilidade. As amostras foram avaliadas utilizando-se escala hedônica de 9 pontos para os atributos aparência, cor, sabor, cremosidade, firmeza e impressão global, e a escala do ideal para o atributo espalhabilidade, conforme ficha de análise sensorial mostrada na Figura 3.1. Os dados obtidos foram analisados através de Análise de Variância (ANOVA). As diferenças entre as notas foram avaliadas ao nível de 5% de significância, utilizando-se o teste de Tukey para comparação entre médias.

Nome: \_\_\_\_\_ Data: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_  
e-mail: \_\_\_\_\_ Idade: \_\_\_\_\_ Sexo: \_\_\_\_\_

1- Você está recebendo uma amostra de requeijão cremoso. Por favor, avalie a amostra e indique, usando a escala abaixo, o quanto você gostou ou desgostou da mesma em relação à APARÊNCIA e à COR.

- 9 gostei extremamente
- 8 gostei muito
- 7 gostei moderadamente
- 6 gostei ligeiramente
- 5 nem gostei/ nem desgostei
- 4 desgostei ligeiramente
- 3 desgostei moderadamente
- 2 desgostei muito
- 1 desgostei extremamente

Amostra	Aparência	Cor

2- Agora, por favor, ESPALHE a amostra na bolacha e indique na escala abaixo o QUÃO IDEAL encontra-se a ESPALHABILIDADE desta amostra. Se a amostra estiver muito mole, então a espalhabilidade será maior que a ideal. Se a amostra estiver muito dura, então a espalhabilidade será menor que a ideal.

- +3 muito mais espalhável que o ideal (muito mole)
- +2 moderadamente mais espalhável que o ideal
- +1 ligeiramente mais espalhável que o ideal
- 0 ideal
- 1 ligeiramente menos espalhável que o ideal
- 2 moderadamente menos espalhável que o ideal
- 3 muito menos espalhável que o ideal (muito dura)

Amostra	Espalhabilidade

3- Agora, por favor, PROVE a amostra e indique, usando a escala abaixo, o quanto você gostou ou desgostou da amostra em relação ao SABOR, CREMOSIDADE, FIRMEZA e IMPRESSÃO GLOBAL.

- 9 gostei extremamente
- 8 gostei muito
- 7 gostei moderadamente
- 6 gostei ligeiramente
- 5 nem gostei/ nem desgostei
- 4 desgostei ligeiramente
- 3 desgostei moderadamente
- 2 desgostei muito
- 1 desgostei extremamente

Amostra	Sabor	Creiosidade	Firmeza	Impressão Global

4- Descreva o que você mais gostou e o que você menos gostou em cada amostra avaliada:

Amostra	+ gostei	- gostei

Muito obrigado! ☺

**Figura 3.1.** Ficha de análise sensorial utilizada para a avaliação dos análogos de requeijão cremoso.

### **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **3.1. Caracterização Físico-Química da Matéria-Prima**

O caseinato de cálcio apresentou a seguinte composição química média: umidade  $4,41 \pm 0,01$  %, gordura  $1,25 \pm 0,04$  % e proteína  $88,09 \pm 0,02$  %. O *butter oil*, por outro lado, apresentou: umidade  $0,71 \pm 0,03$  % e gordura  $99,29 \pm 0,05$  %. Esses resultados foram usados nos cálculos de balanço de massa realizados antes de cada processamento.

#### **3.2. Influência do Tipo de Sal Emulsificante na Composição Química e no Grau de Dissociação da Caseína dos Análogos de Requeijão Cremoso**

A Tabela 3.1 mostra a composição química e o grau de dissociação da caseína dos análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes tipos de sal emulsificante. O tipo de sal emulsificante não influenciou significativamente ( $p > 0,05$ ) os teores de umidade, gordura, gordura em base seca, sal, cálcio total, proteína total e nitrogênio não-protéico. Esse resultado era esperado, uma vez que só foi alterado o tipo de sal emulsificante, e não a formulação dos produtos. Por outro lado, o tipo de sal emulsificante influenciou significativamente ( $p < 0,05$ ) a acidez, o pH, a porcentagem de cálcio solúvel/cálcio total e o grau de dissociação da caseína.

O pH do análogo fabricado com hexametáfosfato de sódio (G) foi significativamente menor que o dos demais análogos, e o pH do análogo produzido com o pirofosfato tetrassódico (P) foi maior que o pH do produto contendo citrato trissódico (C). A acidez, por outro lado, foi significativamente maior na amostra G, não havendo diferença entre os demais produtos. Os resultados obtidos para o pH são condizentes com os observados por Dimitreli *et al.* (2005), para queijos processados fabricados com os mesmos sais fundentes. Segundo Fox *et al.* (2000b), a capacidade tamponante dos sais de sódio na faixa de pH normalmente encontrada em queijos processados (5,5-6,0) diminui com o aumento da cadeia e é praticamente zero para fosfatos de



cadeia longa ( $n > 10$ ), como é o caso do hexametáfosfato de sódio. O citrato trissódico, por outro lado, apresenta boa capacidade tampão na faixa de pH entre 5,3 e 6,0. O pH de queijos processados está relacionado ao pH do sal emulsificante em solução e ao seu poder tamponante. De modo geral, se os sais estão na mesma concentração, o pH do produto final diminui na seguinte sequência: pirofosfato tetrassódico  $\approx$  tripolifosfato pentassódico  $\approx$  citrato trissódico  $>$  hexametáfosfato de sódio (Fox *et al.*, 2000b), o que condiz com os resultados obtidos.

O hexametáfosfato de sódio (G) resultou em análogos com % cálcio solúvel/cálcio total significativamente menor que a dos demais, enquanto o tripolifosfato (T) resultou em amostras com % cálcio solúvel/cálcio total significativamente maior que a das outras. A menor proporção de cálcio solúvel na amostra G é explicada pelo fato de que, quanto menor o pH, menor o poder de seqüestrar o cálcio do sal. Isso pode ser atribuído a dois fatores: primeiro, a diminuição do pH diminui a carga negativa das moléculas de proteína, levando à formação de uma rede mais fechada de paracaseína, o que dificulta o acesso do sal emulsificante; segundo, em pHs mais baixos a dissociação dos sais de sódio é menor, o que leva à formação de menos ânions reativos (Guinee *et al.*, 2004; Dimitreli *et al.*, 2005). De fato, as amostras que apresentaram maior proporção de cálcio solúvel (P, C, T) apresentaram também maiores pHs.

No entanto, embora a amostra P tenha apresentado pH mais elevado que a C, não houve diferença entre elas em relação à proporção de cálcio solúvel. Isso indica que não apenas o pH, mas também a natureza química do sal emulsificante influencia o poder quelante. Na amostra C, a proporção de cálcio solúvel foi similar ao valor encontrado para a amostra P. Os citratos atuam como quelantes, e, embora seu poder de fixação do cálcio seja tradicionalmente reportado como limitado (Meyer, 1973; Berger *et al.*, 1989; Fox *et al.*, 2000b), estudos recentes têm mostrado que sua capacidade de seqüestrar o cálcio está fortemente relacionada à concentração utilizada (Mizuno & Lucey, 2005). Nas condições deste experimento, a quantidade de citrato trissódico utilizada foi suficiente para que esse sal tivesse

comportamento similar ao do pirofosfato tetrassódico, na mesma concentração.

**Tabela 3.1.** Composição química média (n=3) e grau de dissociação da caseína médio (n=3) dos análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes sais emulsificantes: hexametáfosfato de sódio (G), pirofosfato tetrassódico (P), citrato trissódico (C) e tripolifosfato pentassódico (T).

	<b>Amostras</b>			
	<b>G</b>	<b>P</b>	<b>C</b>	<b>T</b>
<b>Umidade, %</b>	63,49 <sup>a</sup> (0,32)	62,77 <sup>a</sup> (0,35)	63,74 <sup>a</sup> (0,01)	62,91 <sup>a</sup> (0,74)
<b>Gordura, %</b>	23,53 <sup>a</sup> (0,13)	24,17 <sup>a</sup> (0,47)	23,34 <sup>a</sup> (0,27)	24,23 <sup>a</sup> (0,95)
<b>Gordura em base seca, %</b>	64,46 <sup>a</sup> (0,91)	64,93 <sup>a</sup> (0,98)	64,59 <sup>a</sup> (0,38)	65,31 <sup>a</sup> (0,99)
<b>Sal, %</b>	1,06 <sup>a</sup> (0,05)	1,05 <sup>a</sup> (0,02)	1,05 <sup>a</sup> (0,03)	1,02 <sup>a</sup> (0,04)
<b>Cálcio total, mg/100g</b>	160,4 <sup>a</sup> (1,6)	162,2 <sup>a</sup> (4,2)	160,2 <sup>a</sup> (0,7)	158,5 <sup>a</sup> (4,1)
<b>Cálcio solúvel, mg/100g</b>	105,4 <sup>a</sup> (5,6)	122,9 <sup>b</sup> (5,0)	126,0 <sup>b</sup> (1,9)	135,1 <sup>c</sup> (5,2)
<b>% Cálcio solúvel/Cálcio total</b>	65,7 <sup>a</sup> (2,8)	75,7 <sup>b</sup> (1,2)	78,6 <sup>b</sup> (1,5)	85,3 <sup>c</sup> (2,9)
<b>Proteína, %</b>	10,55 <sup>a</sup> (0,20)	10,63 <sup>a</sup> (0,40)	10,37 <sup>a</sup> (0,18)	10,49 <sup>a</sup> (0,23)
<b>Nitrogênio não-protéico, %</b>	0,02 <sup>a</sup> (0,00)	0,02 <sup>a</sup> (0,00)	0,02 <sup>a</sup> (0,00)	0,02 <sup>a</sup> (0,00)
<b>Grau de dissociação da caseína, %</b>	69,2 <sup>a</sup> (2,8)	89,0 <sup>b</sup> (1,6)	86,6 <sup>b</sup> (1,6)	85,5 <sup>b</sup> (2,1)
<b>Acidez, % ácido láctico</b>	0,68 <sup>a</sup> (0,03)	0,42 <sup>b</sup> (0,01)	0,44 <sup>b</sup> (0,00)	0,46 <sup>b</sup> (0,03)
<b>pH</b>	5,15 <sup>a</sup> (0,01)	5,75 <sup>c</sup> (0,05)	5,61 <sup>b</sup> (0,01)	5,65 <sup>bc</sup> (0,06)

\*Médias com letras iguais, na mesma linha, não diferem significativamente entre si (p>0,05).

\*\*Os valores entre parênteses indicam o desvio padrão relativo aos 3 processamentos (replicatas).

Finalmente, a maior proporção de cálcio solúvel encontrada na amostra T em relação à amostra P pode ser explicada pelo fato de que a capacidade dos fosfatos em seqüestrar cálcio é afetada pelo número de ânions fosfato que compõe a cadeia: quanto maior esse número, maior é a capacidade quelante do sal (Dimitreli *et al.*, 2005).

Em relação ao grau de dissociação da caseína, a amostra fabricada com o sal G apresentou valor significativamente menor que o dos demais análogos, não havendo diferença entre eles. O grau de dissociação da caseína está relacionado com a capacidade de o sal seqüestrar cálcio (Dimitreli *et al.*, 2005). De fato, as amostras que apresentaram maiores proporções de cálcio solúvel (P, C e T) também tiveram um maior grau de dissociação caseíca. No entanto, não houve diferença entre a amostra T e as demais, embora esta última tenha apresentado uma % cálcio solúvel/cálcio total significativamente maior que as demais. Isso pode ser explicado pelo fato de que, além do poder quelante, outros fenômenos estão envolvidos no processo de peptização. Segundo Mizuno & Lucey (2005), em determinadas situações alguns tipos de fosfato lentamente induzem a gelificação ou agregação protéica através da interação entre as moléculas dissociadas de caseína associadas aos ânions fosfato. É possível que, na amostra T, essa gelificação tenha sido um pouco mais intensa que na amostra P, o que explicaria porque não houve diferença entre elas em relação ao grau de dissociação da caseína.

### **3.3. Influência do Tipo de Sal Emulsificante no Tamanho das Partículas de Gordura dos Análogos de Requeijão Cremoso**

A Tabela 3.2 mostra o tamanho das partículas de gordura ( $D(3,2)$ ) para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes tipos de sal emulsificante. O tipo de sal emulsificante influenciou significativamente ( $p < 0,05$ ) o tamanho de partícula das amostras, sendo que a amostra G apresentou tamanho de partícula menor que as demais.

**Tabela 3.2.** Valores médios (n=3) do tamanho das partículas de gordura (D(3,2)) para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes sais fundentes: hexametáfosfato de sódio (G), pirofosfato tetrassódico (P), citrato trissódico (C) e tripolifosfato pentassódico (T).

	Amostras			
	G	P	C	T
<b>D(3,2) (µm)</b>	0,97 <sup>b</sup> (0,03)	1,59 <sup>a</sup> (0,04)	1,81 <sup>a</sup> (0,07)	1,74 <sup>a</sup> (0,01)

\*Médias com letras iguais, na mesma linha, não diferem significativamente entre si (p>0,05).

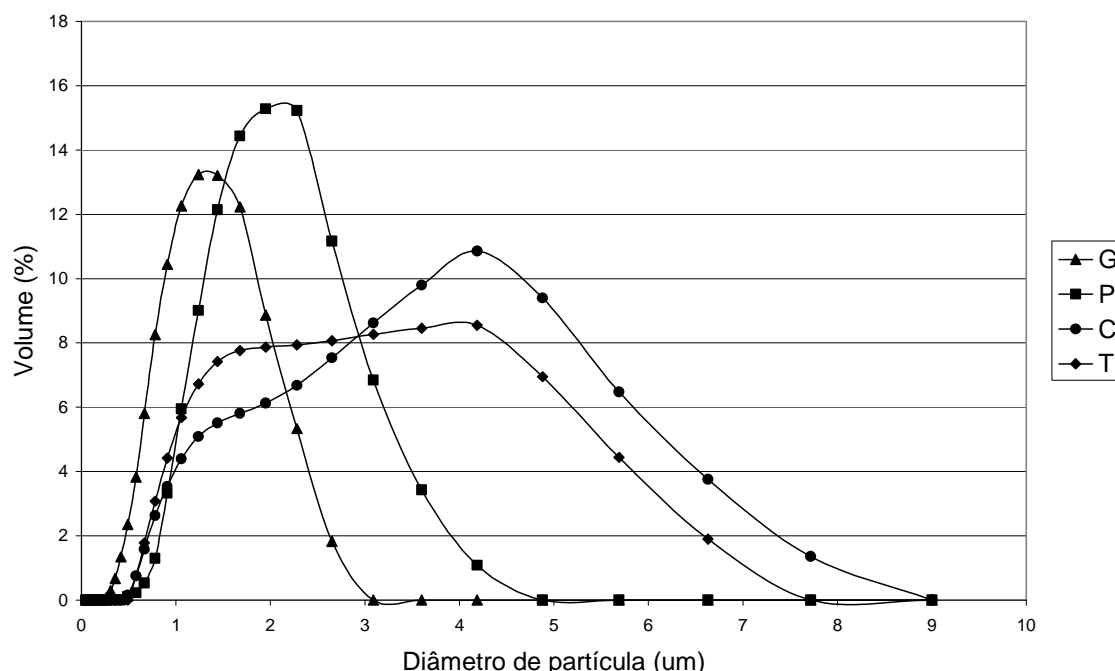
\*\*Os valores entre parênteses indicam o desvio padrão relativo aos 3 processamentos (replicatas).

O hexametáfosfato de sódio foi mais eficiente em promover a emulsificação da gordura, apesar de o análogo G ter apresentado o menor grau de dissociação da caseína. Uma possível explicação para o fenômeno é que, durante a fabricação, o hexametáfosfato de sódio atuaria promovendo uma efetiva peptização da caseína, o que faz sentido se considerarmos que a capacidade dos fosfatos em seqüestrar o cálcio é tanto maior quanto maior o número de ânions fosfato que compõem a cadeia (Dimitreli *et al.*, 2005). Nessa fase, a caseína solúvel recobriria os glóbulos de gordura, ocorrendo a emulsificação propriamente dita. A exposição extensiva dos grupos polares e hidrofóbicos da caseína e o aumento da entropia do sistema conferido pelo aquecimento, associados ao baixo pH, induziriam a formação de novas interações entre as caseínas e entre estas e o fosfato de cálcio, levando à formação de uma nova rede. Essa nova rede, composta pela caseína re-associada e por um novo tipo de fosfato de cálcio insolúvel, seria capaz de aprisionar os pequenos glóbulos de gordura antes formados. No caso dos outros sais, essa re-associação da caseína não ocorreria, ou pelo menos não com tanta intensidade, devido, possivelmente, ao pH mais elevado e às características químicas dos sais.

Embora necessite de mais estudos para sua comprovação, essa teoria é suportada por alguns estudos recentes. Segundo Shirashoji *et al.* (2006), a ação combinada do tratamento térmico e mecânico da massa e dos ânions polivalentes provenientes do sal emulsificante quebra interações

intramoleculares, como pontes de hidrogênio, e expõe grupos polares e apolares, criando condições para que ocorram novas interações entre as moléculas de caseína. Durante o resfriamento, as caseínas sofrem um novo processo de agregação, formando uma nova rede. Possivelmente, a matriz formada é tão mais forte quanto maior a dispersão ou exposição da caseína. De acordo com Mizuno & Lucey (2005), alguns tipos de polifosfato, sob certas condições, induzem a agregação ou gelificação das submicelas de caseína dissociadas pela ação do sal, devido à formação de alguns tipos de complexos entre o caseinato e o fosfato de cálcio. Panouillé *et al.* (2004) observaram a agregação e gelificação térmica das submicelas de caseína pela ação do polifosfato, dependendo do pH e da concentração de caseína.

A Figura 3.2 mostra a distribuição de tamanho das partículas de gordura para os análogos fabricados com diferentes tipos de sal emulsificante. Pode-se observar que as amostras G e P apresentaram uma distribuição mais homogênea, enquanto as amostras T e C apresentaram uma faixa mais ampla de tamanhos de partícula.



**Figura 3.2.** Distribuição de tamanho das partículas para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes sais emulsificantes. (C): citrato trissódico; (G): hexametáfosfato de sódio; (P): pirofosfato tetrassódico; (T) tripolifosfato de sódio.

A maior homogeneidade na distribuição de tamanho da amostra P em relação a T e C está provavelmente relacionada a mecanismos complexos de dissociação e re-associações moleculares induzidas pelo sal. Como mostra a Tabela 3.1, houve uma tendência de a amostra P apresentar pH mais elevado que as demais. Como já explicado, quanto maior o pH, maior o poder de seqüestrar o cálcio do sal. Isso significa que, durante a fabricação, o pirofosfato tetrassódico atuaria como um emulsificante mais eficiente que o citrato ou o tripolifosfato, expondo mais grupos polares e apolares e promovendo o recobrimento de um número maior de pequenos glóbulos de gordura. Durante o resfriamento, ocorreria a re-associação das caseínas, “fixando” esses glóbulos. Embora essa re-associação caseica tenha ocorrido em níveis semelhantes para as amostras P, C e T, a distribuição de tamanho dos glóbulos de gordura provavelmente manteve o perfil formado durante a emulsificação.

### 3.4. Influência do Tipo de Sal Emulsificante na Capacidade de Derretimento dos Análogos de Requeijão Cremoso

A Tabela 3.3 mostra o fluxo de queijo médio para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes tipos de sal emulsificante. O tipo de sal emulsificante influenciou significativamente ( $p < 0,05$ ) a capacidade de derretimento dos análogos de requeijão cremoso, sendo que os análogos C e T apresentaram valores de derretimento (fluxo de queijo) maiores que os demais produtos e a amostra G foi a que apresentou o menor valor de derretimento.

**Tabela 3.3.** Valores médios ( $n=3$ ) do fluxo de queijo para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes sais fundentes: hexametáfosfato de sódio (G), pirofosfato tetrassódico (P), citrato trissódico (C) e tripolifosfato pentassódico (T).

	Amostras			
	G	P	C	T
<b>Fluxo de queijo (cm)</b>	1,5 <sup>c</sup> (1,1)	11,7 <sup>b</sup> (1,3)	19,3 <sup>a</sup> (3,2)	20,0 <sup>a</sup> (4,4)

\*Médias com letras iguais, na mesma linha, não diferem significativamente entre si ( $p > 0,05$ ).

\*\*Os valores entre parênteses indicam o desvio padrão relativo aos 3 processamentos (replicatas).

O derretimento pode ser definido como a capacidade do queijo de fluir sob aquecimento (Lucey *et al.*, 2003). A capacidade de derretimento de queijos é determinada sobretudo pelo número e pela força das interações caseína-caseína (Lucey *et al.*, 2003). O menor derretimento apresentado pela amostra G em relação às demais está relacionado ao seu baixo grau de dissociação da caseína. Como a caseína nessa amostra está menos dissociada, a estrutura da rede protéica encontra-se mais intacta, e por isso o produto tem mais dificuldade para fluir.

Outro fator que influenciou o derretimento foi o tamanho das partículas de gordura. Embora não tenha havido diferença estatística significativa entre as amostras P, C e T em relação ao diâmetro das partículas de gordura, houve uma tendência de o análogo P apresentar glóbulos de gordura ligeiramente menores e com distribuição de tamanho mais uniforme (ver Tabela 3.2 e Figura 3.2), o que explica o menor derretimento dessa amostra em relação às outras duas. Os glóbulos de gordura emulsificados, cobertos por uma fina camada de caseína, funcionam como grandes partículas de proteína (ou pseudo-proteína), que são incorporadas à rede protéica, aumentando a força do gel (Guinee *et al.*, 2004; Lee *et al.*, 2004; Shirashoji *et al.*, 2006). Esses glóbulos emulsificados são geralmente termoestáveis, o que se reflete na sua baixa tendência a coalescer durante o reaquecimento (Guinee *et al.* 2000). Quanto menor o diâmetro e a uniformidade dos glóbulos, maior a área superficial e, portanto, maior a quantidade de ligações proteína-proteína capaz de estabilizá-los dentro da matriz protéica. Como o número de interações na rede caseína é maior, o produto apresenta menor capacidade de derretimento (Shirashoji *et al.*, 2006). Assim sendo, geralmente a redução no tamanho dos glóbulos de gordura emulsificados resulta em queijos processados com menor tendência a fluir durante o aquecimento (Savello *et al.*, 1989; Guinee *et al.*, 2004).

### **3.5. Influência do Tipo de Sal Emulsificante na Cor dos Análogos de Requeijão Cremoso**

O requeijão cremoso é caracterizado por uma cor branca levemente amarelada. Em geral, a cor amarela é associada a alimentos com elevado teor de gordura, como é o caso do produto em questão. A cor final apresentada pelo produto, no entanto, não depende apenas da proporção de gordura, mas também do tamanho dos glóbulos de gordura dispersos na solução ou na matriz protéica. Quanto menor o diâmetro dos glóbulos de gordura, maior a dispersão da luz e, portanto, mais branca a cor do produto (McClements, 2005; Fox & McSweeney, 1998). Apesar de possuir alto teor de gordura, no requeijão cremoso a gordura está geralmente bastante emulsificada e, portanto, seus glóbulos apresentam-se com tamanho pequeno, o que resulta em uma coloração esbranquiçada.

A Tabela 3.4 mostra os valores médios dos parâmetros de cor  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  e dos índices de brancura e de amarelo para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes tipos de sal emulsificante. O tipo de sal emulsificante influenciou significativamente ( $p < 0,05$ ) todos os parâmetros de cor avaliados.

O análogo G apresentou cor significativamente mais branca e menos amarela que os demais, o que está relacionado ao menor tamanho dos glóbulos de gordura apresentado por essa amostra (ver Tabela 3.2).

Por outro lado, as amostras P e T apresentaram menor índice de brancura e cor mais amarela que a amostra C. Nesse caso, a cor parece ser mais influenciada pelo tipo de rede protéica formada do que pelo diâmetro dos glóbulos de gordura, que foi muito similar para os três produtos. De acordo com Mizuno & Lucey (2005), os sais emulsificantes aumentam a dispersão da caseína durante o aquecimento, o que resulta num maior número de possíveis interações caseína-caseína após o resfriamento. Quando se usa sais à base de fosfato, pode haver também interação entre a caseína dissociada e o sal



emulsificante. Como não ocorre interação entre o citrato e a caseína, essa interação adicional não ocorre quando se usa sais à base de citrato (Mizuno & Lucey, 2005). Isso significa que o tipo de dispersão coloidal obtido com o citrato foi diferente daquele verificado em produtos feitos com sal emulsificante à base de fosfatos. É provável que essa diferença tenha influenciado a dispersão da luz visível, o que explicaria a cor mais branca da amostra C.

**Tabela 3.4.** Valores médios (n=3) dos parâmetros de cor  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $L^*$ , WI CIE (índice de brancura) e YI D1925(2/C) (índice de amarelo) para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes sais fundentes: hexametáfosfato de sódio (G), pirofosfato tetrassódico (P), citrato trissódico (C) e tripolifosfato pentassódico (T).

	Amostras			
	G	P	C	T
<b><math>a^*</math></b>	0,37 <sup>a</sup> (0,01)	0,58 <sup>b</sup> (0,05)	0,53 <sup>b</sup> (0,06)	0,56 <sup>b</sup> (0,02)
<b><math>b^*</math></b>	12,53 <sup>a</sup> (0,18)	14,70 <sup>c</sup> (0,31)	14,01 <sup>b</sup> (0,25)	14,77 <sup>c</sup> (0,46)
<b><math>L^*</math></b>	84,29 <sup>a</sup> (0,15)	83,65 <sup>b</sup> (0,03)	83,89 <sup>b</sup> (0,21)	83,52 <sup>b</sup> (0,09)
<b>WI CIE</b>	1,76 <sup>a</sup> (1,25)	-10,71 <sup>b</sup> (1,63)	-6,66 <sup>c</sup> (1,44)	-11,43 <sup>b</sup> (2,11)
<b>YI D1925 (2/C)</b>	24,90 <sup>a</sup> (0,35)	29,06 <sup>b</sup> (0,50)	27,82 <sup>c</sup> (0,79)	29,15 <sup>b</sup> (0,88)

\*Médias com letras iguais, na mesma linha, não diferem significativamente entre si ( $p>0,05$ ).

\*\*Os valores entre parênteses indicam o desvio padrão relativo aos 3 processamentos (replicatas).

### 3.6. Influência do Tipo de Sal Emulsificante no Perfil de Textura dos Análogos de Requeijão Cremoso

A Tabela 3.5 mostra os valores médios dos parâmetros de textura (firmeza, adesividade, elasticidade e gomosidade) para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes tipos de sal emulsificante. O tipo de sal emulsificante influenciou significativamente ( $p<0,05$ ) todos os parâmetros avaliados.

**Tabela 3.5.** Valores médios (n=3) dos parâmetros de textura para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes sais fundentes: hexametáfosfato de sódio (G), pirofosfato tetrassódico (P), citrato trissódico (C) e tripolifosfato pentassódico (T).

	Amostras			
	G	P	C	T
<b>Firmeza (g)</b>	139 <sup>a</sup> (6)	64 <sup>b</sup> (11)	33 <sup>c</sup> (5)	21 <sup>c</sup> (1)
<b>Adesividade (g.s)</b>	479 <sup>a</sup> (37)	298 <sup>b</sup> (53)	147 <sup>c</sup> (3)	56 <sup>d</sup> (6)
<b>Elasticidade (-)</b>	0,927 <sup>b</sup> (0,009)	0,979 <sup>a</sup> (0,004)	0,954 <sup>ab</sup> (0,009)	0,934 <sup>ab</sup> (0,033)
<b>Gomosidade (-)</b>	101 <sup>a</sup> (12)	56 <sup>b</sup> (8)	30 <sup>c</sup> (5)	19 <sup>c</sup> (1)

\*Médias com letras iguais, na mesma linha, não diferem significativamente entre si (p>0,05).

\*\*Os valores entre parênteses indicam o desvio padrão relativo aos 3 processamentos (replicatas).

A firmeza é definida como a força necessária para comprimir o alimento entre a língua e o palato até certa deformação, enquanto a gomosidade é definida como a energia requerida para desintegrar o alimento até o ponto ideal para a deglutição (Fox *et al.*, 2000a). A amostra G apresentou a maior firmeza e a maior gomosidade, seguida pela amostra P. Não houve diferença de firmeza ou de gomosidade entre os análogos C e T. Esse resultado pode ser explicado pelo tamanho das partículas de gordura, que aumentaram na seguinte sequência: C=T>P>G. Como explicado anteriormente, em queijos processados, os glóbulos de gordura emulsificados funcionam como unidades protéicas, sendo incorporadas à rede de caseína e aumentando a força do gel. Quanto menor o diâmetro dos glóbulos, maior a área superficial e a quantidade de ligações proteína-proteína, o que torna a rede mais firme (Savello *et al.*, 1989; Guinee *et al.*, 2004; Lee *et al.*, 2004) e, portanto, mais difícil de comprimir ou desintegrar.

A adesividade é definida como a força necessária para vencer as forças de atração entre a superfície do alimento e a superfície do probe (Fox *et al.*, 2000a). Em relação à adesividade, todos os análogos apresentaram diferenças

entre si, sendo o análogo G o que apresentou maior adesividade, seguido, respectivamente, pelos análogos P, C e T. Esse resultado parece estar também relacionado ao tamanho e homogeneidade dos glóbulos de gordura, já que, quanto menor o diâmetro e maior a homogeneidade dos mesmos, isto é, quanto maior o grau de interação entre a matriz protéica e a fase lipídica, maior a adesividade. Bryant *et al.* (1995) mostraram que, para queijo Cheddar, a adesividade foi tanto maior quanto mais aberta e mais entremeada de gordura a rede caseíca. Além disso, teores de gordura mais elevados têm sido associados a queijos mais adesivos (Dimitreli & Thomareis, 2007; Stampanoni & Noble, 1991). Os resultados obtidos indicam que não apenas o teor de gordura, mas também seu grau de interação com a rede protéica teve influência marcante na adesividade.

Outro fator que influenciou a adesividade foi a proporção de cálcio solúvel, já que as amostras com a maior e a menor % cálcio solúvel/cálcio total (T e G, respectivamente) foram as que apresentaram a menor e a maior adesividade. Diferentes proporções de cálcio solúvel indicam que as interações responsáveis pela estrutura final da rede protéica são também diferentes, o que influencia o grau de aderência (ou interação) entre o produto e a superfície com a qual ele está em contato.

Em relação à elasticidade-TPA, o análogo G foi significativamente ( $p < 0,05$ ) menos elástico que o análogo P. A elasticidade-TPA pode ser definida como o grau de recuperação da amostra após a remoção da força que causou a deformação (Fox *et al.* 2000a). Apesar de ter resultado em queijos com o menor grau de dissociação da caseína e o menor tamanho de glóbulos de gordura e, portanto, em uma rede protéica com maior número de interações, o hexametáfosfato de sódio resultou também nos análogos com o menor pH (ver Tabela 3.1). A amostra P, por outro lado, foi a que apresentou o maior pH. A diminuição do pH, em valores mais altos que o ponto isoelétrico da caseína, resulta na diminuição das cargas negativas ao redor das proteínas. Isso faz com que diminua a hidratação das mesmas, gerando um decréscimo no volume das partículas de proteína, que por isso ficarão mais distanciadas

(Dimitreli *et al.*, 2005). Esse distanciamento provavelmente foi responsável por dificultar ou retardar re-associações protéicas quando cessou a aplicação da deformação, de modo que a amostra G apresentou valor de elasticidade-TPA menor que a amostra P.

Convém ressaltar que a análise do perfil de textura é um teste empírico, que envolve grandes deformações e está geralmente associado com a percepção sensorial da textura (Bowland & Foegeding, 1999; Fox *et al.*, 2000a), de modo que não necessariamente existe correlação entre os parâmetros obtidos neste teste e aqueles obtidos em outros tipos de ensaios reológicos.

### **3.7. Influência do Tipo de Sal Emulsificante na Aceitação Sensorial dos Análogos de Requeijão Cremoso**

A Tabela 3.6 mostra os valores médios das notas dadas pelos provadores para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes tipos de sal emulsificante. O tipo de sal emulsificante influenciou significativamente ( $p < 0,05$ ) todos os parâmetros avaliados, com exceção da cor. Todos os análogos foram igualmente avaliados pelos consumidores em relação a esse parâmetro, o que indica que a diferença de cor observada entre os produtos (ver Tabela 3.4) não afetou a aceitação sensorial dos mesmos.

A amostra G recebeu notas significativamente ( $p < 0,05$ ) mais baixas em relação à aparência, sabor e impressão global. Esse resultado é reflexo do baixo pH e alta acidez apresentados por essa amostra, que influenciaram negativamente o sabor, e do seu baixo grau de dissociação da caseína, que resultou numa estrutura de aparência bastante diferente dos demais análogos.

**Tabela 3.6.** Valores médios das notas dadas pelos provadores para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes tipos de sal fundente (hexametáfosfato de sódio (G), pirofosfato tetrassódico (P), citrato trissódico (C) e tripolifosfato pentassódico (T)) em relação aos atributos aparência, cor, espalhabilidade, sabor, firmeza, cremosidade e impressão global\*.

	<b>Amostras</b>			
	<b>C</b>	<b>G</b>	<b>P</b>	<b>T</b>
<b>Aparência</b>	7,56 <sup>a</sup>	7,00 <sup>b</sup>	7,44 <sup>a</sup>	7,44 <sup>a</sup>
<b>Cor</b>	7,49 <sup>a</sup>	7,28 <sup>a</sup>	7,35 <sup>a</sup>	7,39 <sup>a</sup>
<b>Espalhabilidade</b>	-0,62 <sup>ab</sup>	-0,54 <sup>a</sup>	-0,91 <sup>b</sup>	0,14 <sup>c</sup>
<b>Sabor</b>	6,76 <sup>a</sup>	5,89 <sup>b</sup>	7,17 <sup>a</sup>	6,81 <sup>a</sup>
<b>Firmeza</b>	6,65 <sup>a</sup>	6,79 <sup>ab</sup>	6,76 <sup>ab</sup>	7,20 <sup>b</sup>
<b>Cremosidade</b>	6,90 <sup>ab</sup>	6,82 <sup>a</sup>	6,84 <sup>ab</sup>	7,27 <sup>b</sup>
<b>Impressão global</b>	6,86 <sup>a</sup>	6,28 <sup>b</sup>	7,02 <sup>a</sup>	7,08 <sup>a</sup>

<sup>a,b,c,d,f</sup> Médias com letras iguais, na mesma linha, não diferem significativamente entre si ( $p > 0,05$ ).

\*Para a avaliação da aparência e aceitação global, foi utilizada escala hedônica estruturada de 9 pontos. Para a avaliação da espalhabilidade, foi utilizada a escala do ideal, com notas variando de +3 (=extremamente mais espalhável que o ideal) a -3 (=extremamente menos espalhável que o ideal). O valor 0 (zero) corresponde à espalhabilidade ideal.

A amostra T foi a que apresentou espalhabilidade mais próxima do ideal (isto é, nota mais próxima de zero). Todas as outras amostras foram consideradas menos espalháveis (mais duras) que o ideal. O análogo T recebeu também as maiores notas para os atributos firmeza e cremosidade, o que mostra que as diferenças encontradas nas características de textura (ver item 3.6) tiveram impacto na aceitação sensorial dos análogos fabricados com diferentes tipos de sal emulsificante, sendo preferida a amostra com menor firmeza, menor gomosidade e menor adesividade.

Com exceção da amostra G, que foi mal avaliada em relação ao sabor, todos os outros análogos apresentaram boa aceitação sensorial (notas maiores que 6 para todos os atributos avaliados), o que evidenciou a viabilidade técnica da obtenção de um produto similar ao requeijão cremoso tradicional, a partir de ingredientes anidros.

#### **4. CONCLUSÕES**

O tipo de sal emulsificante influenciou a capacidade de derretimento, a cor, a textura e aceitação sensorial dos análogos de requeijão cremoso, o que pode ser atribuído essencialmente aos diferentes mecanismos de atuação de cada sal sobre a estrutura protéica durante a fabricação. O análogo fabricado com hexametáfosfato de sódio foi o que mais se diferenciou dos demais, apresentando menor derretimento, cor mais branca e maiores firmeza, gomosidade e adesividade. As diferenças de textura tiveram impacto na aceitação sensorial, sendo preferido o análogo fabricado com tripolifosfato pentassódico, que apresentou os menores valores para a firmeza, gomosidade e adesividade. Com exceção da amostra fabricada com hexametáfosfato de sódio, todos os análogos receberam notas superiores a 6,0 para todos os atributos avaliados, indicando boa aceitação sensorial por parte dos consumidores. Os resultados obtidos evidenciaram a viabilidade técnica de fabricar análogos de requeijão cremoso destinados a aplicações específicas (com maior ou menor derretimento, adesividade ou espalhabilidade, por exemplo) apenas variando o tipo de sal emulsificante. Contudo, seria interessante desenvolver mais estudos para determinar, por exemplo, qual o efeito de diferentes concentrações de sal sobre as propriedades funcionais e qual o sal e a concentração ótimos para cada tipo de aplicação.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOU EL-NOUR, A.; SCHEURER, G.J.; BUCHHEIM, W. Use of rennet casein and milk protein concentrate in the production of spread-type processed cheese analogue. **Milchwissenschaft**, v.53, n.12, p.686-690, 1998.
- AOAC – ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of AOAC International**. 16 ed. Gaithersburg, Maryland: AOAC International, 1997. Vol. II.
- BACHMANN, H. Cheese analogues: a review. **International Dairy Journal**, v.11, p.505-515, 2001.
- BERGER, W.; KLOSTERMEYER, H.; MERKENICH, K.; UHLMANN, G. **Processed cheese manufacture: a JOHA Guide**. Ladenburg: BK Ladenburg, 1989. 238p.
- BOWLAND, E.L.; FOEGEDING, E.A. Factors determining large-strain (fracture) rheological properties of model processed cheese. **Journal of Dairy Science**, v.82, n.9, p.1851-1859, 1999.
- BRYANT, A.; USTONOL, Z.; STEFFE, J. Texture of Cheddar cheese as influenced by fat reduction. **Journal of Food Science**, v.60, p.1216-1219, 1995.
- CAVALIER-SALOU, C.; CHEFTEL, J.C. Emulsifying salts influence on characteristics of cheese analogs from calcium caseinate. **Journal of Food Science**, v.56, p.1542-1547, 1991.
- DIMITRELI, G.; THOMAREIS, A.S. Texture evaluation of block-type processed cheese as a function of chemical composition and in relation to its apparent viscosity. **Journal of Food Engineering**, v.79, p.1364-1373, 2007.
- DIMITRELI, G.; THOMAREIS, A.S.; SMITH, P.G. Effect of emulsifying salts on casein peptization and apparent viscosity of processed cheese. **International Journal of Food Engineering**, v.1, n.4, p.1-15, 2005.
- EMBRAPA GADO DE LEITE. **Produção brasileira de queijo**. Disponível em: <http://www.cnpqi.embrapa.br/producao/04industria/tabela04.24.php>. Acesso em 5 jun. 2006.
- FOX, P.F.; GUINEE, T.P.; COGAN, T.M.; McSWEENEY, P.L.H. Cheese Rheology and Texture. In: FOX, P.F.; GUINEE, T.P.; COGAN, T.M.; McSWEENEY, P.L.H. **Fundamentals of Cheese Science**. Gaithersburg: Aspen, 2000a. Cap.13, p.305-340.

- FOX, P.F.; GUINEE, T.P.; COGAN, T.M.; MCSWEENEY, P.L.H. Processed Cheese and Substitute or Imitation Cheese Products. In: FOX, P.F.; GUINEE, T.P.; COGAN, T.M.; MCSWEENEY, P.L.H. **Fundamentals of Cheese Science**. Gaithersburg: Aspen, 2000b. Cap.18, p.429-451.
- FOX, P.F.; MCSWEENEY, P.L.H. **Dairy Chemistry and Biochemistry**. London, Weinheim, New York, Tokyo, Melbourne, Madras: Blackie Academic & Professional, 1998.
- GIGANTE, M.L. **Requeijão cremoso obtido por ultrafiltração de leite pré-acidificado adicionado de concentrado protéico de soro**. Campinas, 1998. 122p. Tese (Doutor em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- GUINEE, T.P.; CARIC, M.; KALÁB, M. Pasteurized processed cheese and substitute/imitation cheese products. In: FOX, P.F.; MCSWEENEY, P.L.H.; COGAN, T.M.; GUINEE, T.P. (Eds.) **Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology Volume 2: Major cheese groups. 3<sup>rd</sup> Ed.** London: Elsevier Ltd., 2004. p.349-394.
- GUINEE, T.P.; AUTY, M.A.E.; MULLIN, C.; CORCORAN, M.O.; MULHOLLAND, E.O. Preliminary observations on effects of fat content and degree of fat emulsification on the structure-function relationship of Cheddar-type cheese. **Journal of Texture Studies**, v.31, p.645-663, 2000.
- LEE, S.K.; ANEMA, S.; KLOSTERMEYER, H. The influence of moisture content on the rheological properties of processed cheese spreads.,, **International Journal of Food Science and Technology**, v.39, p.763-771, 2004.
- LUCEY, J.A.; JOHNSON, M.E.; HORNE, D.S. Invited review: Perspectives on the basis of the rheology and texture properties of cheese. **Journal of Dairy Science**, v.86, n.9, p.2725-2743, 2003.
- McCLEMENTS, D.J. **Food Emulsions: Principles, Practices and Techniques**, 2<sup>nd</sup> Ed. Boca Raton, London, New York, Washington: CRC Press, 2005.
- METZGER, L.E.; BARBANO, D.M.; KINDSTEDT, P.S. Effect of milk preacidification on low fat mozzarella cheese: III. Post-melt chewiness and whiteness. **Journal of Dairy Science**, v.84, n.6, 2001.
- MEYER, A. **Process cheese manufacture**. London: Food Trade Press, 1973. 360p.



- MINISTÉRIO DO ESTADO DA AGRICULTURA E DO ABASTECIMENTO. Aprova o Regulamento Técnico para Fixação de Identidade e Qualidade do Requeijão ou Requesón. Portaria no. 359, de 04 de setembro de 1997. Disponível em: <http://www.agricultura.org.br>. Acesso em: 15 jun. 2003.
- MIZUNO, R.; LUCEY, J.A. Effects of emulsifying salts on the turbidity and calcium-phosphate-protein interactions in casein micelles. **Journal of Dairy Science**, v.88, p.3070-3078, 2005.
- OLSON, N.F.; PRICE, W.V.A. A melting test for pasteurized process cheese spreads. **Journal of Dairy Science**, v.41, n.7, p.999-1000, 1958.
- PANOUILLE, M.T.; NICOLAI, T.; DURAND, D. Heat induced aggregation and gelation of casein submicelles. **International Dairy Journal**, v.14, p.297-303, 2004.
- RAND, M.C.; GREENSBERG, A.E.; TARAS, M.J. (Eds.) **Standard methods for examination of water and wastewater**. 14a. ed. Washington: American Public Health Association, 1975. p.189-190.
- RAPACCI, M. **Estudo comparativo das características físicas e químicas, reológicas e sensoriais do requeijão cremoso obtido por fermentação láctica e acidificação direta**. Campinas, 1997. 144p. Tese (Doutor em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- RICHARDSON, G.H. (Ed.) **Standard methods for examination of dairy products**. 15a. ed. Washington: American Public Health Association, 1985. p.340-342.
- SAVELLO, P.A.; ERNSTROM, C.A.; KALÁB, M. Microstructure and meltability of model process cheese made with rennet and acid casein. **Journal of Dairy Science**, v.72, p.1-11, 1989.
- SHIRASHOJI, N.; JAEGGI, J.J.; LUCEY, J.A. Effect of trisodium citrate concentration and cooking time on the physicochemical properties of pasteurized process cheese. **Journal of Dairy Science**, v.89, p.15-28, 2006.
- STAMPANONI, C.R.; NOBLE, A.C. The influence of fat, acid and salt on the temporal perception of firmness, saltiness and sourness of cheese analogues. **Journal of Texture Studies**, v.22, p.381-392, 1991.



## **CAPÍTULO IV**

### **INFLUÊNCIA DO TIPO DE GORDURA NA MICROESTRUTURA, REOLOGIA, PROPRIEDADES FUNCIONAIS E ACEITAÇÃO SENSORIAL DE ANÁLOGOS DE REQUEIJÃO CREMOSO**

*Este trabalho será submetido a publicação na revista "International Journal of  
Dairy Technology"*

## RESUMO

*O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito de diferentes tipos de gorduras (gordura de leite anidra ou butter oil, gordura vegetal hidrogenada e óleo de soja) sobre as características reológicas e funcionais e sobre a aceitação sensorial de análogos de requeijão cremoso obtidos a partir de ingredientes anidros. As gorduras utilizadas foram avaliadas quanto à composição de ácidos graxos, índice de iodo, índice de peróxido, ponto de fusão e estabilidade oxidativa. Os análogos foram avaliados quanto à composição química, tamanho de partículas de gordura, índice de derretimento, cor instrumental, perfil de textura e aceitação sensorial. As propriedades reológicas foram determinadas através de ensaios rotacionais e oscilatórios. Os análogos fabricados com gordura vegetal ou óleo de soja em substituição ao butter oil apresentaram menor tamanho de glóbulo de gordura. Em consequência disso, esses análogos apresentaram maiores valores para os módulos elástico ( $G'$ ) e viscoso ( $G''$ ) e para a viscosidade complexa ( $\eta^*$ ), além de maior pseudoplasticidade, menor capacidade de derretimento, menor espalhabilidade e maiores firmeza e adesividade que o queijo fabricado com butter oil. As características reológicas e funcionais dos análogos não foram influenciadas pelo estado físico das gorduras utilizadas, e sim pela composição das mesmas, que definiu o modo como ocorreu o processo de emulsificação, resultando em produtos com diferentes tamanhos de partícula, e pela maneira como os glóbulos de gordura emulsificados interagiram com a matriz protéica. O requeijão fabricado com gordura de leite anidra foi o mais bem avaliado sensorialmente, seguido dos análogos fabricados com gordura vegetal e óleo de soja, respectivamente. Embora não tenha conseguido imitar o sabor do requeijão cremoso, o análogo fabricado com gordura vegetal recebeu notas iguais ou superiores a seis para os demais atributos sensoriais avaliados, o que indica boa aceitação por parte dos consumidores.*

*Palavras-chave: análogo de queijo, requeijão cremoso, reologia, tamanho de partícula de gordura, derretimento, aceitação sensorial.*

## ABSTRACT

*The objective of this work was to evaluate the effect of different types of fat (anhydrous milk fat or butter oil, hydrogenated vegetable fat and soybean oil) on the rheological and functional properties and on the sensory acceptance of 'requeijão cremoso' cheese analogues obtained from anhydrous ingredients. The different fats were analysed for fatty acids composition, iodine index, peroxide index, melting point and oxidative stability. Chemical composition, fat particle size, melting capacity, instrumental colour, texture profile and sensory acceptance of cheese analogues were determined. Rheological properties were also determined using dynamic and oscillatory measurements. The analogues made with vegetable fat or soybean oil in substitution to butter oil presented lower fat globule size. As a consequence, these analogues presented higher values for the elastic ( $G'$ ) and viscous ( $G''$ ) moduli and for complex viscosity ( $\eta^*$ ), as well as higher pseudoplasticity, lower melting capacity, lower spreadability and higher hardness and adhesiveness than the cheese made with butter oil. The rheological and functional characteristics of the analogues were not influenced by the physical state of the fats used, but by the fats composition, which defined the way the emulsification process occurred, resulting in products with different fat particle sizes, and by the way the emulsified fat globules interacted with the protein matrix. 'Requeijão cremoso' cheese made with anhydrous milk fat was the best accepted on sensory evaluation, followed by the analogues made with vegetable fat and soybean oil, respectively. Despite not managing to imitate the flavour of traditional 'requeijão cremoso' cheese, the analogue made with vegetable fat received scores equal or superior six to the other sensory attributes evaluated, showing good acceptance by the consumers.*

*Key-words: cheese analogue, 'requeijão cremoso' cheese, rheology, fat particle size, melting, sensory acceptance.*

## 1. INTRODUÇÃO

Os análogos de queijo são produtos similares ao queijo, obtidos através da mistura de vários ingredientes, lácteos ou não-lácteos, que são transformados numa massa homogênea com o auxílio de calor, trabalho mecânico e sais emulsificantes (Guinee *et al.*, 2004). O grande atrativo da tecnologia de análogos é a redução dos custos de produção, que pode ser atribuída à simplicidade de sua fabricação e à substituição de ingredientes lácteos por produtos vegetais mais baratos (Bachmann, 2001).

A produção de análogos tem sido impulsionada, também, pelos seus potenciais benefícios do ponto de vista nutricional. Na última década, aumentou consideravelmente a preocupação da população acerca da importância de manter uma nutrição adequada, o que significa reduzir o consumo de calorias, colesterol e gorduras saturadas (Bachmann, 2001). Por se tratarem de alimentos formulados, os análogos representam uma excelente oportunidade de obter novos produtos, que ofereçam menos riscos à saúde e, ao mesmo tempo, apresentem textura e características funcionais iguais ou até mesmo melhores que as do queijo original. Vários estudos têm sido realizados nesse sentido, tanto com o objetivo de obter queijos análogos isentos de colesterol, através da substituição da gordura animal por óleos vegetais, como visando à obtenção de produtos com menor teor calórico, através da substituição da gordura do leite por substitutos ou imitadores (Lobato-Calleros *et al.*, 2003; Lobato-Calleros *et al.*, 2002; Budiman *et al.*, 2000; Lobato-Calleros *et al.*, 1999; Muir *et al.*, 1999; Tamime *et al.*, 1999; Lobato-Calleros *et al.*, 1998; Lobato-Calleros *et al.*, 1997; Cavalcante *et al.*, 1992).

O requeijão cremoso é um queijo típico brasileiro, de origem artesanal, que pode ser classificado como um tipo de queijo processado (Oliveira, 1986). Em 2004, foram comercializadas 30.900 toneladas desse produto, o que corresponde a 7% da produção total de queijos (Embrapa Gado de Leite, 2006).

No Brasil, não existe, até o momento, legislação que regulamente a produção de análogos de queijos. Apesar disso, as vantagens econômicas associadas a essa tecnologia têm despertado o interesse dos fabricantes, e já é possível encontrar nas prateleiras queijos processados produzidos com gordura de origem não láctea, que estão sendo chamados “especialidades lácteas” e já ocupam boa parte do mercado antes dominado pelo requeijão cremoso. Os análogos encontrados à venda apresentam composição e propriedades funcionais extremamente variadas, além de características de qualidade muito diferentes do produto original (Cunha, Mamede & Viotto, 2005; Cunha, Alcântara & Viotto, 2005), o que tem causado insatisfação entre os consumidores e levado muitos fabricantes a voltar a produzir o requeijão tradicional. Isso evidencia a necessidade de um maior entendimento da tecnologia de análogos de requeijão cremoso, que viabilize a obtenção de um produto que seja, ao mesmo tempo, comercialmente vantajoso e aceitável do ponto de vista sensorial.

Levando em consideração o consumo expressivo de requeijão cremoso no mercado brasileiro, além dos possíveis benefícios associados à produção do seu análogo, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito de diferentes tipos de gordura (gordura de leite, gordura vegetal hidrogenada e óleo vegetal) sobre as características reológicas, sensoriais e funcionais de análogos de requeijão cremoso obtidos a partir de ingredientes anidros.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1. Matérias-Primas**

Foram utilizados os seguintes ingredientes na fabricação dos análogos:

- Fonte protéica: caseinato de cálcio;
- Fontes de gordura: gordura de leite anidra (*butter oil*), gordura vegetal hidrogenada e óleo de soja.
- Sal emulsificante: tripolifosfato pentassódico.
- Coadjuvantes tecnológicos: cloreto de sódio e ácido láctico de padrão alimentar.

### **2.2. Análises de Caracterização das Gorduras e Matérias-Primas**

Os diferentes tipos de gordura utilizados foram avaliados quanto aos seguintes parâmetros: composição de ácidos graxos, segundo procedimento AOCS Ce 1-62 (AOCS, 1998); índice de peróxido, segundo procedimento AOCS Cd 8b-90 (AOCS, 1998); ponto de fusão, segundo procedimento AOCS Cc 3-25 (AOCS, 1998); estabilidade oxidativa, segundo procedimento AOCS Cd 12b-92 (AOCS, 1998); e índice de iodo, calculado a partir da composição de ácidos graxos, segundo procedimento AOCS Cd 1c-85 (AOCS, 1998). A composição de ácidos graxos foi determinada em cromatógrafo gasoso capilar CGC AGILENT 6850 SERIES GC SYSTEM (Agilent Technologies, Inc., Santa Clara, CA, USA), utilizando coluna capilar DB-23 AGILENT (50% cyanopropyl)-methylpolysiloxane (Agilent Technologies, Inc., Santa Clara, CA, USA), com as seguintes dimensões: comprimento = 60 m, diâmetro interno = 0,25 mm e filme = 0,25  $\mu\text{m}$ . As condições de operação do cromatógrafo foram as seguintes: fluxo coluna = 1,00 mL.min<sup>-1</sup>; velocidade linear = 24 cm.s<sup>-1</sup>; temperatura do detector = 280°C; temperatura do injetor = 250°C; temperatura do forno = 110°C (5 min), 110-215°C (5°C/min), 215°C (24 min); gás de arraste = hélio; e volume injetado = 1,0  $\mu\text{L}$ .



As amostras de gordura foram também avaliadas em triplicata em relação aos teores de umidade, segundo procedimento AOAC 926.08 (AOAC, 1997) e gordura, pelo método de Mojonnier, segundo procedimento AOAC 989.05 (AOAC, 1997). O caseinato de cálcio foi avaliado em triplicata em relação aos teores de umidade, segundo procedimento AOAC 926.08 (AOAC, 1997); nitrogênio total, pelo método de Kjeldahl, segundo procedimento AOAC 991.20 (AOAC, 1997); e gordura, pelo método de Mojonnier, segundo procedimento AOAC 989.05 (AOAC, 1997).

### **2.3. Processamento dos Análogos de Requeijão**

Os análogos foram formulados de acordo com os requisitos exigidos pela legislação para o requeijão cremoso: umidade – máx. 65% e gordura em base seca – mín. 55% (Ministério do Estado da Agricultura e do Abastecimento, 1997). Conforme definido em testes preliminares, os análogos foram fabricados com 62-64% de umidade, 10,5% de proteína, 65% de gordura em base seca, 1,0% de NaCl e 2,3% de sal emulsificante em base seca. Além disso, adicionou-se ácido láctico 85% em quantidade suficiente para reduzir o pH da massa (isto é, da mistura de caseinato+água) para 5,3.

O processo de fabricação dos análogos foi realizado em uma máquina homogeneizadora-trituradora Stephan-Geiger (Stephan Machinery Singapore Pte Ltd, Warehouse, Singapore), modelo UM12, com capacidade para 8 kg de produto, duas velocidades de agitação (1500 e 3000 rpm) e aquecimento por injeção indireta de vapor. O processamento, também definido em testes preliminares, foi o seguinte:

- 1) Inicialmente, a água, o ácido láctico e o caseinato foram misturados a frio e homogeneizados com o auxílio de um mixer. A mistura foi mantida refrigerada e em repouso por uma noite, a fim de garantir a completa hidratação do caseinato.

2) A mistura de água + caseinato foi transferida para a Stephan e em seguida adicionou-se o sal fundente, previamente diluído em água. A massa resultante foi misturada a 3000 rpm e aquecida até 70°C/2 min.

3) Em seguida, foram adicionados os demais ingredientes (gordura e cloreto de sódio) e a mistura foi aquecida a 90°C/3 min, sob agitação constante.

O produto foi envasado a quente em copos plásticos previamente sanitizados com solução de hipoclorito de sódio a 200 ppm e selados com tampas de alumínio igualmente higienizadas. Após resfriamento em água gelada, os produtos foram armazenados em câmara fria a 5°C.

#### **2.4. Caracterização Físico-Química dos Análogos**

As amostras de análogos de requeijão cremoso foram avaliadas em triplicata em relação aos seguintes parâmetros físico-químicos: pH, pelo método potenciométrico (potenciômetro Digimed DM20, Digicron Analítica Ltd., Santo Amaro, SP, Brasil); acidez titulável, segundo procedimento AOAC 920.124 (AOAC, 1997); umidade, segundo procedimento AOAC 926.08 (AOAC, 1997); nitrogênio total (NT), pelo método de Kjeldahl, segundo procedimento AOAC 991.20 (AOAC, 1997); nitrogênio não-protéico (NNP), pelo método de Kjeldahl, segundo procedimento AOAC 991.21 (AOAC, 1997); proteína total, multiplicando-se o teor de NT pelo fator de conversão 6,38; proteína real, calculada como (NT-NNP) x 6,38; gordura, pelo método de Mojonnier, segundo procedimento AOAC 989.05 (AOAC, 1997); cálcio total (CT), pelo método de dureza parcial da água (Rand *et al.*, 1975); cálcio solúvel em água (CSA), conforme metodologia descrita por Metzger *et al.* (2001), seguida de quantificação pelo método de dureza parcial da água (Rand *et al.*, 1975); e sal, pelo método de Volhard (Richardson, 1985).

## 2.5. Grau de Dissociação da Caseína

Os análogos foram avaliados em relação ao teor de nitrogênio não sedimentável (NNS), que foi determinado no sobrenadante formado após a ultracentrifugação (300,000 x g, 1h, 20°C) de uma dispersão de 1 g de produto em 9 g de água destilada (Cavalier-Salou & Cheftel, 1991). A partir do teor de NNS, foi determinado o grau de dissociação da caseína (GDC<sub>n</sub>), definido como:

$$\text{GDC}_n = \frac{\text{NNS} - \text{NNC}}{\text{NT} - \text{NNC}} = \frac{\text{NNS}}{\text{NT}},$$

onde NNC corresponde ao teor de nitrogênio não-caséico e foi considerado insignificante (< 3 %). O grau de dissociação da caseína corresponde à proporção de caseinato presente na forma de monômeros ou oligômeros de caseína (Cavalier-Salou & Cheftel, 1991).

## 2.6. Teste de Derretimento

Para o teste de derretimento, foi utilizado o método descrito por Olson & Price (1958), adaptado às condições do requeijão cremoso, conforme descrito por Gigante (1998). Para se definir as condições a serem usadas para os análogos de requeijão cremoso, foram realizados testes preliminares com diferentes amostras comerciais. Os testes indicaram que as condições adequadas a serem usadas eram 110°C/7 min (5+2 min). Amostras de 15,00 ± 0,20 g foram pesadas diretamente dentro de tubos de derretimento. Os tubos (cilindros de vidro com 250 mm de comprimento e 30 mm de diâmetro, dotados de rolhas de borracha nas partes superior e inferior) tiveram gravadas duas linhas de referência no vidro, no sentido longitudinal e transversal. Após a pesagem, os tubos foram deixados em pé em um banho de gelo por 30 minutos. A rolha de borracha foi então ajustada até que a superfície do queijo ficasse alinhada com a linha de referência transversal gravada no vidro. Em seguida, os tubos foram colocados horizontalmente sobre um suporte de madeira. O conjunto tubos + suporte foi levado a uma estufa com circulação forçada de ar a 110°C durante 5 min. Após esse tempo, o suporte foi retirado

da estufa e inclinado a 45°, a fim de interromper o fluxo do queijo. Foi marcada a distância do fluxo a partir da linha de referência até a borda da amostra derretida. Em seguida, o suporte foi recolocado na posição horizontal e levado à estufa por mais 2 min, repetindo-se a marcação da distância. A distância total, em cm, percorrida pela amostra nos 5 + 2 min de aquecimento foi denominada “fluxo de queijo” e usada como índice de derretimento.

## **2.7. Avaliação da Cor**

Para a avaliação instrumental da cor foi utilizado um colorímetro da marca Hunterlab (Hunter Associates Laboratory, Inc., Reston, VA, USA), modelo Color Quest II. A escala de cor utilizada foi CIE Lab ( $L^*a^*b^*$ ), com iluminante D65 (6900°K) e abertura de 10°. O valor de  $L^*$  representa a luminosidade da amostra, variando de preto (0) a branco (100); o valor de  $a^*$  representa a cor, variando de vermelho (+) a verde (-); e o valor de  $b^*$  representa a cor, variando de amarelo (+) a azul (-). O aparelho foi calibrado no modo de reflectância especular excluída usando placas de referência branca (C6299 Hunterlab Color Standard) e cinza (C6299G Hunterlab Color Standard). Para a leitura, foi utilizada uma cubeta de quartzo de 20 mm. Além dos valores de  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , foram obtidos os valores do índice de brancura WI CIE e do índice de amarelo YI D1925 (2/C), calculados pelo equipamento.

## **2.8. Avaliação do Perfil de Textura**

O perfil de textura dos análogos foi determinado utilizando-se um texturômetro universal TAXT2 (Stable Micro Systems Ltd., Surrey, UK), equipado com célula de carga de 5,0 kg. Um dia antes da análise, as amostras foram transferidas para béqueres plásticos de 100 mL, que foram completados até a marca de 100 mL, tomando-se muito cuidado para evitar a formação de bolhas. Os béqueres contendo as amostras foram cobertos com papel alumínio e mantidos em BOD a 10°C por uma noite. As amostras foram retiradas da BOD uma a uma, imediatamente antes da realização do teste, que foi conduzido segundo metodologia descrita por Rapacci (1997). Após a calibração

do texturômetro, foi realizada a determinação do perfil de textura fazendo o corpo de prova (cilindro de acrílico de 25 mm de diâmetro, não lubrificado) penetrar 10,0 mm na amostra, a uma velocidade de  $1,0 \text{ mm.s}^{-1}$ . Alcançados os 10,0 mm de distância, a compressão era interrompida e o corpo de prova retornava à posição original, a uma velocidade de  $1,0 \text{ mm.s}^{-1}$ . Em seguida, iniciava-se o segundo ciclo de compressão, com o corpo de prova penetrando novamente na amostra até uma distância de 10,0 mm, a uma velocidade de  $1,0 \text{ mm.s}^{-1}$ . Alcançada a distância de 10,0 mm, a compressão era novamente interrompida e o corpo de prova retornava à posição inicial. Foram obtidos dados de força em função do tempo para os dois ciclos de compressão e descompressão. Utilizando-se a função “perfil de textura” (TPA) do *software* do TAXT2, foram obtidos valores para os seguintes parâmetros: elasticidade, gomosidade, adesividade e firmeza. Todas as determinações foram realizadas em quadruplicata.

## **2.9. Avaliação das Propriedades Reológicas**

As medidas reológicas dos análogos foram realizadas em escoamento em estado estacionário e dinâmico (ensaios oscilatórios). Um reômetro de tensão controlada Paar Physica MCR 300 (Anton Paar GmbH, Graz, Áustria), com geometria de cone-placa (5 cm,  $2^\circ$ ), foi empregado para realizar essas medidas. A temperatura dos ensaios foi mantida a  $10^\circ\text{C}$ , na placa inferior, por um sistema Peltier. Para a obtenção das curvas de fluxo, três varreduras de tensão de cisalhamento foram realizadas: a primeira com taxa de deformação crescente ( $0$  a  $100 \text{ s}^{-1}$ ), a segunda decrescente ( $100$  a  $0 \text{ s}^{-1}$ ) e a terceira, novamente, crescente ( $0$  a  $100 \text{ s}^{-1}$ ). Nos ensaios oscilatórios,  $G'$  (módulo elástico),  $G''$  (módulo viscoso) e  $\eta^*$  (viscosidade complexa) foram medidos a frequências entre 0,01 e 10 Hz, com um valor de tensão constante igual a 0,3 Pa, dentro do intervalo de viscoelasticidade linear (determinado em ensaios preliminares). Para a avaliação da tixotropia, foi realizado um ensaio oscilatório com tensão e frequência constantes (0,3 Pa e 1 Hz, respectivamente), seguido de um ensaio rotacional com taxa de cisalhamento igual a  $40 \text{ s}^{-1}$ . Em seguida, foi realizado um novo ensaio oscilatório, nas mesmas condições que o

primeiro. Os valores de  $G'$  e  $G''$  foram obtidos para os dois ensaios oscilatórios, e as curvas de % recuperação desses parâmetros foram apresentadas.

#### **2.10. Avaliação do tamanho das partículas de gordura**

Os análogos foram avaliados em duplicata em relação ao tamanho das partículas de gordura conforme a metodologia descrita por Lee *et al.* (2004). Uma quantidade de 0,5 g de amostra foi dispersa em 50 mL de solução de EDTA (0,375% p/p) e Tween 20 (0,125% v/v), e o pH foi ajustado a 10 usando hidróxido de sódio 1N. Após uma noite na geladeira (7°C), as amostras foram colocadas à temperatura ambiente por cerca de 1 hora. Em seguida, as suspensões foram levadas para leitura em um Analisador de Tamanho de Partículas por Difração à Laser Mastersizer S, modelo S-MAM 5005, da marca Malvern. O tamanho de partícula obtido,  $D(3,2)$ , foi o diâmetro médio das partículas, calculado como a relação entre o volume e a área superficial total das mesmas.

#### **2.11. Avaliação da Microestrutura**

A microestrutura dos análogos de requeijão cremoso foi avaliada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Inicialmente, as amostras de requeijão foram colocadas em seringas descartáveis, e o êmbolo foi pressionado delicadamente, de modo a formar "fios" de requeijão. Esses "fios" foram imersos em solução aquosa de glutaraldeído a 2,5% em tampão fosfato de sódio 0,1M/ pH 7,2 e fixados por 4 horas a temperatura ambiente. Em seguida, os "fios" foram recortados com gilete e fixados por mais 9 horas, a temperatura ambiente, em solução de glutaraldeído a 2,5% em tampão fosfato de sódio 0,1M/ pH 7,2. Após esse período, as amostras foram lavadas com tampão fosfato 0,1M (2 x 30 min) e pós-fixadas com solução de tetróxido de ósmio a 1% em tampão fosfato 0,1M por 8 horas. As amostras foram então desidratadas gradualmente usando etanol 50% (2 x 15 min), 70% (2 x 30 min), 90% (2 x 15 min), 95% (2 x 15 min) e 100% (3 x 10 min), e acetona 100% (2 x 30 min). Foi realizada a secagem das amostras, em secador de

ponto crítico CPD 030 (Baltec AG, Balzers, Liechtenstein). Em seguida, as amostras foram fraturadas a temperatura ambiente, montadas em suportes cilíndricos específicos de alumínio com cola de prata, metalizadas com ouro (240s/40mA) usando metalizador SCD 050 (Baltec AG, Balzers, Liechtenstein) e levadas para observação em microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-5800LV (JEOL-USA, Inc., Peabody, MA, USA) a 10 kV.

## **2.12. Planejamento Experimental**

Foi adotado um delineamento experimental do tipo aleatorizado em blocos. O fator estudado foi o tipo de gordura (gordura de leite anidra, gordura vegetal hidrogenada e óleo vegetal). Foram realizados 3 ensaios em triplicata, totalizando 9 ensaios. Os resultados foram avaliados através de Análise de Variância (ANOVA), utilizando-se o teste de Tukey para verificar diferenças entre as médias ( $p < 0,05$ ).

## **2.13. Avaliação Sensorial**

Os análogos de requeijão cremoso foram submetidos a um teste de avaliação sensorial aplicado a 100 consumidores não treinados. Foi utilizado o delineamento em blocos completos casualizados, usando-se a técnica de apresentação monádica. A ordem de apresentação das amostras foi balanceada, de forma a evitar vícios nos resultados. Os testes foram realizados em cabines individuais, sob luz branca. Os provadores receberam amostras de aproximadamente 20 g de produto, servidas na temperatura de conservação (geladeira), em copos plásticos descartáveis codificados com números de 3 dígitos, acompanhadas de colherinhas, para degustar o produto puro, e de uma faca e uma bolacha tipo *cream cracker*, para a avaliação da espalhabilidade. As amostras foram avaliadas utilizando-se a escala hedônica de 9 pontos para os atributos aparência, cor, sabor, cremosidade, firmeza e impressão global, e a escala do ideal para o atributo espalhabilidade, conforme ficha de análise sensorial mostrada na Figura 4.1. Os dados obtidos foram analisados através de Análise de Variância (ANOVA). As diferenças entre as

notas foram avaliadas ao nível de 5% de significância, utilizando-se o teste de Tukey para comparação entre médias.

Nome: \_\_\_\_\_ Data: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_  
e-mail: \_\_\_\_\_ Idade: \_\_\_\_\_ Sexo: \_\_\_\_\_

1- Você está recebendo uma amostra de requeijão cremoso. Por favor, avalie a amostra e indique, usando a escala abaixo, o quanto você gostou ou desgostou da mesma em relação à APARÊNCIA e à COR.

- 9 gostei extremamente
- 8 gostei muito
- 7 gostei moderadamente
- 6 gostei ligeiramente
- 5 nem gostei/ nem desgostei
- 4 desgostei ligeiramente
- 3 desgostei moderadamente
- 2 desgostei muito
- 1 desgostei extremamente

Amostra	Aparência	Cor

2- Agora, por favor, ESPALHE a amostra na bolacha e indique na escala abaixo o QUÃO IDEAL encontra-se a ESPALHABILIDADE desta amostra. Se a amostra estiver muito mole, então a espalhabilidade será maior que a ideal. Se a amostra estiver muito dura, então a espalhabilidade será menor que a ideal.

- +3 muito mais espalhável que o ideal (muito mole)
- +2 moderadamente mais espalhável que o ideal
- +1 ligeiramente mais espalhável que o ideal
- 0 ideal
- 1 ligeiramente menos espalhável que o ideal
- 2 moderadamente menos espalhável que o ideal
- 3 muito menos espalhável que o ideal (muito dura)

Amostra	Espalhabilidade

3- Agora, por favor, PROVE a amostra e indique, usando a escala abaixo, o quanto você gostou ou desgostou da amostra em relação ao SABOR, CREMOSIDADE, FIRMEZA e IMPRESSÃO GLOBAL.

- 9 gostei extremamente
- 8 gostei muito
- 7 gostei moderadamente
- 6 gostei ligeiramente
- 5 nem gostei/ nem desgostei
- 4 desgostei ligeiramente
- 3 desgostei moderadamente
- 2 desgostei muito
- 1 desgostei extremamente

Amostra	Sabor	Creiosidade	Firmeza	Impresão Global

4- Descreva o que você mais gostou e o que você menos gostou em cada amostra avaliada:

Amostra	+ gostei	- gostei

Muito obrigado! ☺

**Figura 4.1.** Ficha de análise sensorial utilizada para a avaliação dos análogos de requeijão cremoso.



### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Caracterização Físico-Química da Matéria-Prima

A Tabela 4.1 mostra a composição química do caseinato de cálcio e das gorduras utilizadas como matéria-prima na formulação dos análogos de requeijão cremoso. Os dados apresentados foram usados para os cálculos de balanço de massa realizados antes de cada processamento.

**Tabela 4.1.** Composição química da matéria-prima utilizada na fabricação dos análogos de requeijão cremoso.

	<i>Amostras</i>			
	<b>Caseinato de cálcio</b>	<b><i>Butter oil</i></b>	<b>Gordura vegetal</b>	<b>Óleo de soja</b>
<b>Umidade, %</b>	4,41 ± 0,01	0,71 ± 0,03	0,23 ± 0,03	0,56 ± 0,01
<b>Gordura, %</b>	1,25 ± 0,04	99,29 ± 0,05	99,66 ± 0,03	96,00 ± 0,05
<b>Proteína, %</b>	88,09 ± 0,02	-	-	-

As Tabelas 4.2 e 4.3 mostram, respectivamente, as características físico-químicas e a composição em ácidos graxos das gorduras utilizadas.

**Tabela 4.2.** Características físico-químicas das gorduras utilizadas como matéria-prima para a fabricação de análogos de requeijão cremoso.

	<i>Amostras</i>		
<b>Característica</b>	<b>Óleo de soja</b>	<b><i>Butter oil</i></b>	<b>Gordura vegetal</b>
<b>Índice de peróxido (mEq O<sub>2</sub>/kg óleo)</b>	1,8	1,6	1,9
<b>Índice de iodo</b>	132,1	31,6	75,4
<b>Ponto de fusão (°C)</b>	-	34	36
<b>Estabilidade oxidativa a 110°C (h)</b>	7,8	14,6	35,1*

\*Conversão feita pelo equipamento. A estabilidade oxidativa original da gordura vegetal, medida a 130°C, foi igual a 8,8h.

**Tabela 4.3.** Composição em ácidos graxos (% m/m) das gorduras utilizadas como matéria-prima para a fabricação de análogos de requeijão cremoso.

		<i>Amostras</i>		
<b>Ácido graxo</b>		<b>Óleo de soja</b>	<b><i>Butter oil</i></b>	<b>Gordura vegetal</b>
<b><i>Saturados</i></b>		<b><i>15,26</i></b>	<b><i>61,03</i></b>	<b><i>23,59</i></b>
<b>C6:0</b>	<b>Capróico</b>	-	1,74	-
<b>C8:0</b>	<b>Caprílico</b>	-	1,08	-
<b>C10:0</b>	<b>Cáprico</b>	-	2,34	-
<b>C12:0</b>	<b>Láurico</b>	-	2,70	0,23
<b>C14:0</b>	<b>Mirístico</b>	0,08	10,20	0,17
<b>C15:0</b>	<b>Pentadecanóico</b>	-	1,14	-
<b>C16:0</b>	<b>Palmítico</b>	10,96	29,12	11,16
<b>C17:0</b>	<b>Margárico</b>	-	0,96	-
<b>C18:0</b>	<b>Esteárico</b>	3,41	11,61	11,02
<b>C20:0</b>	<b>Araquídico</b>	0,36	0,14	0,50
<b>C22:0</b>	<b>Behênico</b>	0,45	-	0,51
<b><i>Monoinsaturados</i></b>		<b><i>23,28</i></b>	<b><i>28,50</i></b>	<b><i>45,44</i></b>
<b>C16:1</b>	<b>Palmitoléico</b>	0,08	2,01	-
<b>C17:1</b>	<b>Margarolêico</b>	-	0,38	-
<b>C18:1</b>	<b>Oléico</b>	23,00	25,95	45,44
<b>C20:1</b>	<b>Gadoléico</b>	0,20	0,16	-
<b><i>Polinsaturados</i></b>		<b><i>61,01</i></b>	<b><i>3,47</i></b>	<b><i>7,67</i></b>
<b>C18:2</b>	<b>Linoléico</b>	54,81	1,67	7,67
<b>C18:3</b>	<b>Linolênico</b>	6,20	0,48	-
<b>C18:4</b>	<b>Estearidônico</b>	-	1,32	-
<b><i>Trans</i></b>		<b><i>0,43</i></b>	<b><i>3,59</i></b>	<b><i>23,31</i></b>
<b>C18:1 Trans</b>	<b>Elaídico</b>	-	3,59	20,33
<b>C18:2 Trans</b>	<b>Linoelaídico</b>	0,19	-	2,98
<b>C18:3 Trans</b>	<b>Translinolênico</b>	0,24	-	-
<b><i>Outros</i></b>		<b>-</b>	<b><i>3,42</i></b>	<b>-</b>

Como pode ser observado na Tabela 4.3, o *butter oil* foi a gordura que apresentou a maior proporção de ácidos graxos saturados de cadeia curta, o que era esperado, uma vez que esta é uma das características que distinguem a gordura do leite das demais. O óleo de soja apresentou grande proporção de ácido oléico (23%) e linoléico (54,81%), e, portanto, alto grau de insaturação, o que é confirmado pelo seu elevado índice de iodo (Tabela 4.2). A gordura vegetal hidrogenada, por outro lado, apresentou predominância do ácido oléico (45,44%) e do ácido graxo TRANS C18:1 (20,33%).

A gordura vegetal apresentou elevado ponto de fusão (Tabela 4.2), o que pode ser atribuído à alta proporção de C18:1 TRANS encontrada nessa amostra, já que os ácidos graxos TRANS apresentam maior ponto de fusão que seus correspondentes CIS. O óleo de soja não teve seu ponto de fusão avaliado, por se encontrar líquido à temperatura ambiente.

Todas as amostras apresentaram baixo índice de peróxidos, o que indica que sua qualidade não foi alterada pela oxidação. A gordura vegetal hidrogenada apresentou a maior estabilidade oxidativa (35,1 h), devido à elevada proporção de ácidos graxos TRANS presente nesta amostra (Tabela 4.3). O óleo de soja, por outro lado, foi a amostra que apresentou a menor estabilidade oxidativa, o que está relacionado ao seu elevado grau de insaturação, como confirmado pelo seu alto índice de iodo e pela sua composição em ácidos graxos.

### **3.2. Caracterização Físico-Química dos Análogos**

A Tabela 4.4 mostra a composição química e o grau de dissociação da caseína dos análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes tipos de gordura. O tipo de gordura utilizado não influenciou significativamente ( $p>0,05$ ) a composição química, a proporção de cálcio solúvel ou o grau de dissociação da caseína. Esse resultado era esperado, uma vez que só foi alterado o tipo de gordura, e não a formulação dos produtos ou o tipo de sal emulsificante utilizado.

A composição dos produtos estava em conformidade com a legislação brasileira para requeijão cremoso, que estabelece um valor máximo de umidade de 65% e um mínimo de gordura em base seca de 55% (Ministério do Estado da Agricultura e do Abastecimento, 1997).

**Tabela 4.4.** Composição química média (n=3) e grau de dissociação da caseína médio (n=3) dos análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes tipos de gordura.

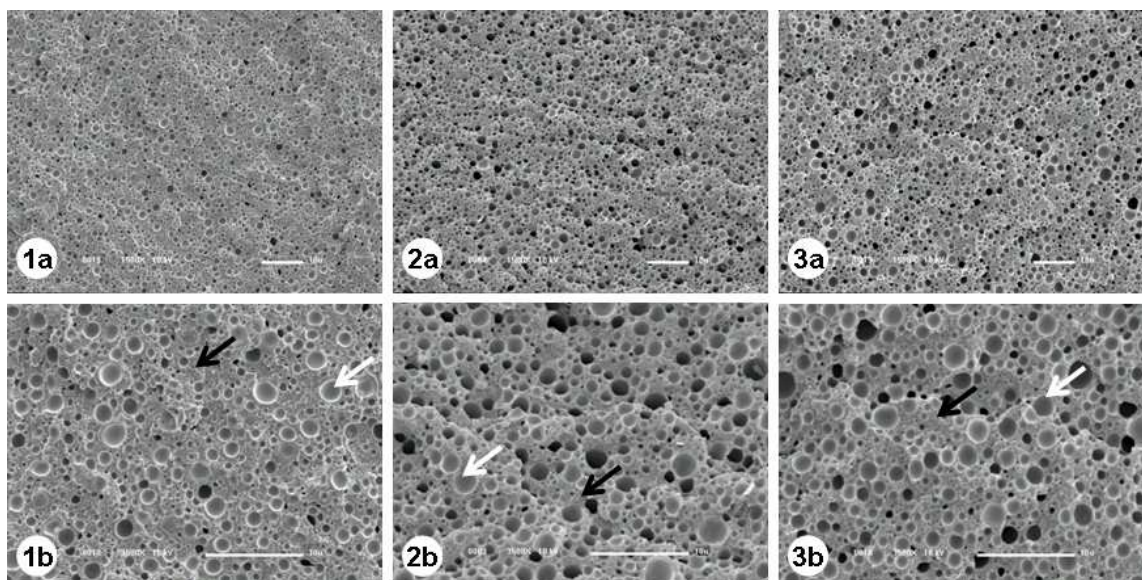
	Amostras		
	<i>Butter oil</i>	Gordura vegetal	Óleo de soja
<b>Umidade, %</b>	62,96 <sup>a</sup> (0,73)	62,48 <sup>a</sup> (0,08)	61,16 <sup>a</sup> (0,22)
<b>Gordura, %</b>	23,98 <sup>a</sup> (0,93)	24,44 <sup>a</sup> (0,25)	25,14 <sup>a</sup> (0,25)
<b>Gordura em base seca, %</b>	64,72 <sup>a</sup> (1,31)	64,89 <sup>a</sup> (0,85)	64,83 <sup>a</sup> (0,55)
<b>Sal, %</b>	1,00 <sup>a</sup> (0,02)	1,01 <sup>a</sup> (0,03)	0,99 <sup>a</sup> (0,02)
<b>Cálcio total, mg/100g</b>	153,9 <sup>a</sup> (5,8)	149,0 <sup>a</sup> (2,3)	154,4 <sup>a</sup> (1,8)
<b>% Cálcio solúvel/Cálcio total</b>	85,7 <sup>a</sup> (3,3)	86,0 <sup>a</sup> (1,2)	83,0 <sup>a</sup> (1,0)
<b>Proteína, %</b>	10,48 <sup>a</sup> (0,25)	10,46 <sup>a</sup> (0,03)	10,54 <sup>a</sup> (0,20)
<b>Nitrogênio não-protéico, %</b>	0,02 <sup>a</sup> (0,00)	0,02 <sup>a</sup> (0,00)	0,02 <sup>a</sup> (0,00)
<b>Grau de dissociação da caseína, %</b>	86,1 <sup>a</sup> (1,7)	89,4 <sup>a</sup> (2,1)	89,0 <sup>a</sup> (1,7)
<b>Acidez, % ácido láctico</b>	0,48 <sup>a</sup> (0,03)	0,53 <sup>a</sup> (0,01)	0,53 <sup>a</sup> (0,02)
<b>pH</b>	5,59 <sup>a</sup> (0,07)	5,53 <sup>a</sup> (0,04)	5,53 <sup>a</sup> (0,03)

\*Médias com letras iguais, na mesma linha, não diferem significativamente entre si ( $p>0,05$ ).

\*\*Os valores entre parênteses indicam o desvio padrão relativo aos 3 processamentos (replicatas).

### 3.3. Microestrutura e tamanho de partículas de gordura

A Figura 4.2 mostra a microestrutura (aumentos de (a) 1500X e (b) 3500X, respectivamente) dos análogos de requeijão cremoso fabricados com *butter oil* (1), gordura vegetal hidrogenada (2) e óleo de soja (3). Em todas as amostras, pode-se observar uma estrutura típica de requeijão cremoso: a matriz protéica é contínua, permeada por glóbulos de gordura (envoltos por uma camada protéica). Os glóbulos de gordura apresentaram formato predominantemente esférico, encontrando-se distribuídos uniformemente na matriz protéica, o que condiz com resultados obtidos anteriormente para queijos processados (Tamime *et al.*, 1990; Mistry & Anderson, 1993).



**Figura 4.2.** Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes tipos de gordura: (1) *butter oil*, (2) gordura vegetal hidrogenada, (3) óleo de soja. Aumentos de (a) 1500X e (b) 3500X, a 10kV. Todas as barras equivalem a 10  $\mu$ m. As setas pretas indicam a matriz protéica e as setas brancas indicam concavidades onde havia gordura.

Nas microfotografias, não foi possível verificar diferenças entre as amostras quanto ao tamanho dos glóbulos de gordura. Contudo, como mostra a Tabela 4.5, a análise instrumental do tamanho das partículas revelou que o tipo de gordura influenciou significativamente ( $p < 0,05$ ) o diâmetro dos

glóbulos de gordura, que aumentou na seguinte seqüência: óleo de soja < gordura vegetal < *butter oil*. As imagens obtidas em microscopia eletrônica são normalmente usadas para determinar qualitativamente o tamanho dos glóbulos de gordura. No caso das amostras avaliadas, as diferenças de tamanho das partículas, embora significativas, foram pequenas (Tabela 4.5), e, portanto, difíceis de detectar em microfotografias sem uma abordagem estatística apropriada.

**Tabela 4.5.** Valores médios (n=3) do tamanho das partículas de gordura (D(3,2)) para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes tipos de gordura.

	<b>Amostras</b>		
	<b><i>Butter oil</i></b>	<b>Gordura vegetal</b>	<b>Óleo de soja</b>
<b>D(3,2) (µm)</b>	1,69 <sup>a</sup> (0,09)	1,40 <sup>b</sup> (0,03)	1,31 <sup>c</sup> (0,05)

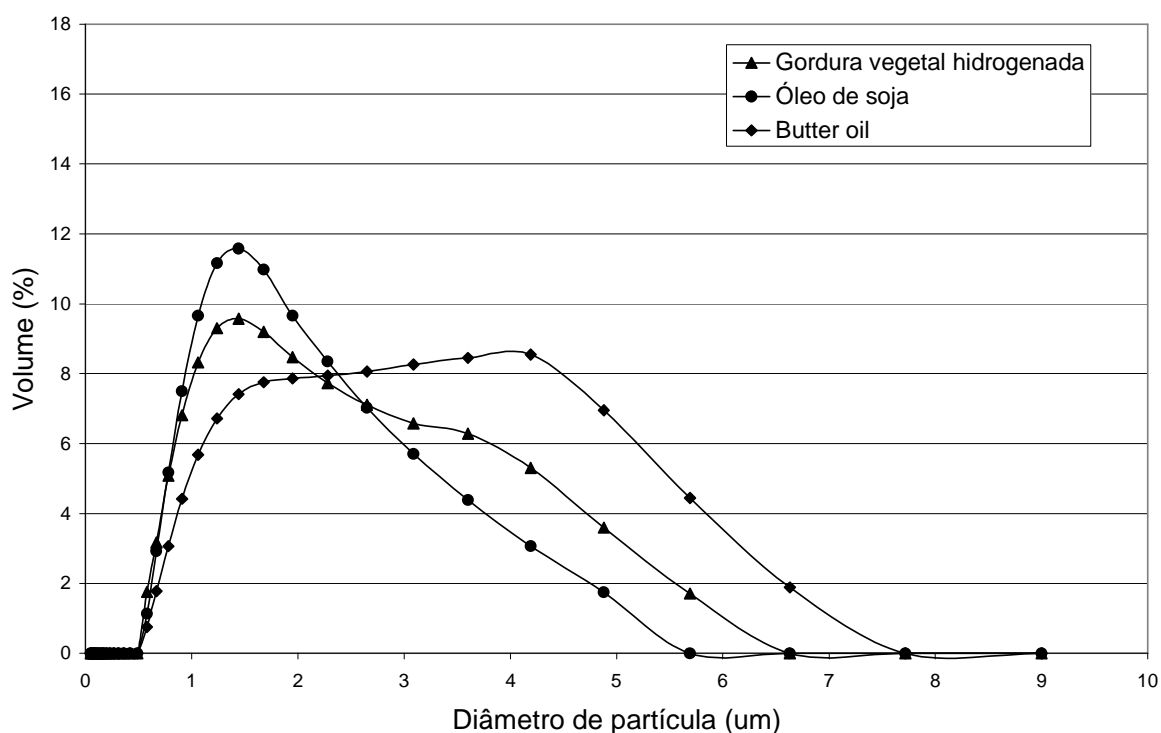
\*Médias com letras iguais, na mesma linha, não diferem significativamente entre si (p>0,05).

\*\*Os valores entre parênteses indicam o desvio padrão relativo aos 3 processamentos (replicatas).

A Figura 4.3 mostra a distribuição de tamanho das partículas de gordura para os análogos fabricados com diferentes tipos de gordura. Pode-se observar que os análogos fabricados com gordura vegetal e óleo de soja apresentaram uma distribuição mais uniforme, enquanto o queijo fabricado com *butter oil* apresentou uma faixa mais ampla de tamanhos de partícula.

Originalmente, a gordura consiste em uma rede de cristais de triglicerídeos, que são unidos por ligações primárias (fortes interações de van der Waals), e secundárias (fracas interações de van der Waals) (Deman & Beers, 1988). Durante o processamento dos análogos, a agitação e o aquecimento promovem a ruptura dessas ligações, e a gordura fundida forma partículas de diâmetro variável que são emulsificadas pelo caseinato. O diâmetro e a distribuição dessas partículas estão relacionados à taxa de rompimento das ligações, que por sua vez depende das forças de cisalhamento aplicadas durante o processamento, da composição de ácidos graxos e da estrutura da rede de gordura (Lobato-Calleros *et al.*, 1998). A gordura vegetal hidrogenada utilizada é composta majoritariamente por ácidos graxos de

cadeia longa e apresentou maior grau de saturação que o óleo de soja (Tabela 4.3), o que lhe conferiu características altamente hidrofóbicas e maior número de ligações primárias, dificultando o rompimento das mesmas e resultando em glóbulos de gordura maiores que os observados no análogo fabricado com o óleo de soja. A gordura do leite, por outro lado, apresenta a maior proporção de ácidos graxos saturados (61%), o que também lhe confere um caráter fortemente hidrofóbico, aumentando as forças de atração entre os triglicerídeos e resultando em glóbulos de gordura ainda maiores e com distribuição menos homogênea.



**Figura 4.3.** Distribuição de tamanho das partículas para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes tipos de gordura. Os dados são referentes ao segundo processamento (replicata).

Outro fator que provavelmente influenciou o tamanho dos glóbulos de gordura foi a mobilidade da gordura durante a fabricação dos análogos. Segundo McClements (2005), em emulsões óleo em água (como é o caso dos análogos deste experimento), variações no tipo de óleo alteram a razão entre

a viscosidade da fase dispersa e a viscosidade da fase contínua, o que determina o tamanho dos glóbulos que pode ser obtido. Durante o processo de emulsificação, a baixa viscosidade do óleo de soja provavelmente facilitou a adsorção da proteína ao redor dos glóbulos de gordura, resultando em partículas menores (Lobato-Calleros *et al.*, 1998). A gordura vegetal e, principalmente, o *butter oil*, graças a seus menores graus de insaturação (Tabela 4.2), apresentaram maior viscosidade, diminuindo assim a mobilidade na interface óleo-água e dificultando o processo de emulsificação.

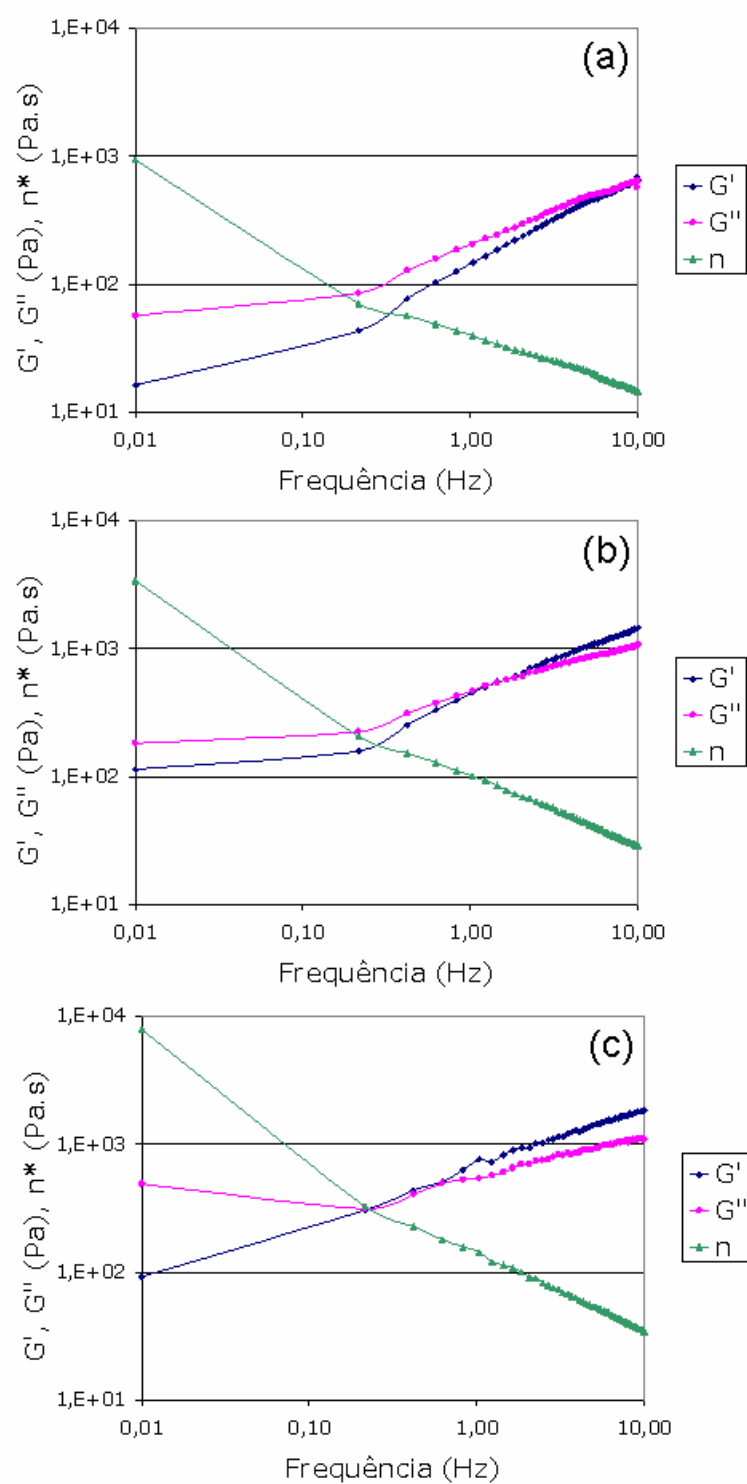
### **3.4. Propriedades Reológicas**

#### **3.4.1. Testes oscilatórios**

Nos testes oscilatórios, as deformações aplicadas são muito pequenas, o que permite quantificar o caráter viscoso e o elástico separadamente, auxiliando na elucidação da estrutura do produto e dos mecanismos moleculares envolvidos na mesma (Foegeding *et al.*, 2003).

A Figura 4.4 mostra o espectro mecânico dos análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes tipos de gordura. Todos os análogos apresentaram comportamento típico de soluções concentradas, com  $G''$  maior que  $G'$  a baixas frequências,  $G'$  maior que  $G''$  a frequências mais altas e  $\eta^*$  apresentando forte dependência da frequência (Morris, 1984). Em frequências altas, as ligações intermoleculares não têm tempo suficiente para se desfazer durante o período de oscilação, e por isso a rede se comporta como um gel, apresentando características mais de sólido que de líquido ( $G' > G''$ ). Em frequências menores, as cadeias moleculares têm tempo suficiente para sofrer rearranjos e fluir (Morris, 1984).





**Figura 4.4.** Espectro mecânico dos análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes tipos de gordura. (a) *butter oil*; (b) gordura vegetal hydrogenada; (c) óleo de soja. Os resultados referem-se ao segundo processamento (replicata).

Pode ser observado que a frequência em que a transição ocorreu foi menor na amostra fabricada com o óleo de soja (Figura 4.4c), seguida das amostras fabricadas com gordura vegetal (Figura 4.4b) e *butter oil* (Figura 4.4a). Isso significa que as interações moleculares foram mais fortes no análogo fabricado com óleo de soja e mais fracas no queijo fabricado com *butter oil*. Esse resultado está relacionado ao tamanho dos glóbulos de gordura, que aumentou na sequência óleo de soja < gordura vegetal < *butter oil*. De acordo com Guinee (2003), a membrana de para-caseinato que recobre as partículas de gordura está ligada à matriz protéica, contribuindo para a continuidade da mesma. Conseqüentemente, os glóbulos emulsificados podem ser considerados como pseudo-partículas de proteína, participando ativamente da rede caseica. O aumento do grau de emulsificação, caracterizado pela diminuição do diâmetro e aumento na quantidade de glóbulos de gordura (ou pseudo-proteínas), implica em uma maior área superficial disponível para interação e em uma maior quantidade de ligações proteína-proteína (Lee *et al.*, 2004; Shirashoji *et al.*, 2006), o que explica o comportamento reológico das amostras estudadas.

A Tabela 4.6 mostra os valores médios do módulo de armazenamento, módulo de dissipação, viscosidade complexa e ângulo de fase para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes tipos de gordura. O tipo de gordura influenciou significativamente ( $p < 0,05$ ) todos os parâmetros avaliados.

Os valores de  $G'$  (módulo elástico) e  $\eta^*$  (viscosidade complexa) apresentaram correlação inversa com o tamanho dos glóbulos de gordura (Tabela 4.5), que aumentou na sequência óleo de soja < gordura vegetal < *butter oil*. Como explicado anteriormente, um menor diâmetro dos glóbulos implica em maior área superficial e em um maior número de ligações proteína-proteína (Lee *et al.*, 2004), o que resultou no aumento do módulo elástico e da

viscosidade aparente. A diminuição do tamanho dos glóbulos de gordura implica também em um aumento no número de partículas. De fato, como pode ser observado nas microfotografias apresentadas na Figura 4.2, nos análogos fabricados com óleo de soja e gordura vegetal é mais freqüente a ocorrência de dois ou mais glóbulos compartilhando a mesma membrana protéica (mas sem que ocorra coalescência). Esse fenômeno é conhecido como floculação (Walstra, 1995), e tem sido associado com um aumento da consistência e da viscosidade de emulsões (Boutin *et al.*, 2007; Hemar *et al.*, 2005; McClements, 2005).

**Tabela 4.6.** Valores médios (n=3) dos parâmetros  $G'$  (módulo de armazenamento),  $G''$  (módulo de dissipação),  $\eta^*$  (viscosidade complexa) e  $G''/G'$  (ângulo de fase) obtidos nos ensaios oscilatórios, para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes tipos de gordura. Os valores referem-se à freqüência de 5,11 Hz.

	Amostras		
	<i>Butter oil</i>	Gordura vegetal	Óleo de soja
<b><math>G'</math> (Pa)</b>	427 <sup>a</sup> (22)	1115 <sup>b</sup> (48)	1563 <sup>c</sup> (194)
<b><math>G''</math> (Pa)</b>	464 <sup>a</sup> (15)	877 <sup>b</sup> (36)	984 <sup>b</sup> (80)
<b><math>\eta^*</math> (Pa.s)</b>	19,6 <sup>a</sup> (0,8)	44,2 <sup>b</sup> (1,7)	57,5 <sup>c</sup> (6,5)
<b><math>G''/G'</math> (°)</b>	1,09 <sup>a</sup> (0,03)	0,79 <sup>b</sup> (0,02)	0,63 <sup>c</sup> (0,03)

\*Médias com letras iguais, na mesma linha, não diferem significativamente entre si ( $p>0,05$ ).

\*\*Os valores entre parênteses indicam o desvio padrão relativo aos 3 processamentos (replicatas).

Os valores de  $G''/G'$  (ângulo de fase) aumentaram com o aumento do tamanho dos glóbulos de gordura, o que condiz com os resultados anteriores, já que um valor alto para o ângulo de fase indica uma rede protéica menos estruturada, com menor interação protéica.

As propriedades reológicas dos análogos não parecem ter sido influenciadas pelo estado físico da gordura, uma vez que, quando foi utilizada

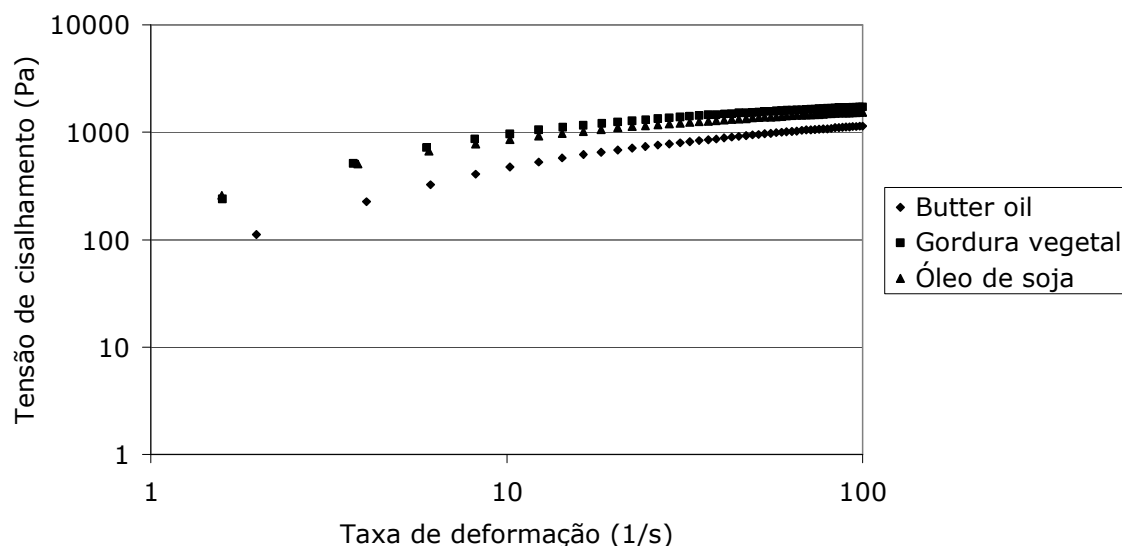
uma gordura líquida (óleo de soja), a elasticidade e a viscosidade foram maiores que quando foram utilizadas gorduras sólidas (*butter oil* e gordura vegetal hidrogenada). Embora pareça controverso, esse resultado condiz com a literatura disponível sobre emulsões. Segundo McClements (2005), a reologia da fase dispersa (que, no caso do requeijão, é a fase gordurosa) tem pouca influência na reologia da maioria das emulsões, porque os glóbulos estão cobertos por uma membrana viscoelástica que faz com que eles se comportem como esferas rígidas. No caso dos análogos estudados, as características reológicas foram influenciadas essencialmente pela composição das gorduras, que alterou a forma como as proteínas foram adsorvidas na superfície dos glóbulos e o modo como ocorreu o processo de emulsificação, resultando em tamanhos de partícula diferentes, e pela maneira como os glóbulos de gordura recobertos interagiram com a matriz protéica. Houzé *et al.* (2005) encontraram resultados similares para géis de proteínas do leite contendo pequenas quantidades de diferentes tipos de gordura.

#### **3.4.2. Testes rotacionais**

Os dados de tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) em função da taxa de deformação ( $dy/dt$ ) obtidos para a terceira varredura de tensão de cisalhamento, quando o regime permanente é atingido, foram ajustados ao modelo da lei da potência  $\tau = k.(dy/dt)^n$ , onde  $k$  é o índice de consistência e  $n$  é o índice de comportamento. Valores de  $n < 1$  caracterizam o comportamento de fluidos pseudoplásticos (Lee *et al.*, 2004).

A Figura 4.5 mostra as curvas típicas de escoamento em estado estacionário ( $\tau$  *versus*  $dy/dt$ ) obtidas para a terceira varredura de tensão de cisalhamento.

A Tabela 4.7 mostra os valores médios dos índices de comportamento e de consistência para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes tipos de gordura. O tipo de gordura influenciou significativamente ( $p < 0,05$ ) os dois parâmetros avaliados.



**Figura 4.5.** Tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes tipos de gordura. Os resultados referem-se ao primeiro processamento (replicata).

**Tabela 4.7.** Valores médios ( $n=3$ ) dos parâmetros  $n$  (índice de comportamento),  $k$  (índice de consistência) e  $R^2$  (índice de determinação) obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais ao modelo da lei da potência\*\*, para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes tipos de gordura.

	Amostras		
	<i>Butter oil</i>	<i>Gordura vegetal</i>	<i>Óleo de soja</i>
<b>n</b>	0,36 <sup>a</sup> (0,02)	0,28 <sup>b</sup> (0,01)	0,28 <sup>b</sup> (0,01)
<b>k (Pa.s<sup>n</sup>)</b>	232,9 <sup>a</sup> (18,8)	519,5 <sup>b</sup> (64,4)	493,8 <sup>b</sup> (54,2)
<b>R<sup>2</sup></b>	0,970	0,973	0,977

\*Médias com letras iguais, na mesma linha, não diferem significativamente entre si ( $p>0,05$ ).

\*\* As curvas obtidas nos ensaios rotacionais (tensão x taxa de deformação) foram ajustadas ao modelo da lei da potência:  $\tau = k \cdot (dy/dt)^n$ , onde  $\tau$  = tensão (Pa),  $k$  = índice de consistência (Pa.s<sup>n</sup>),  $(dy/dt)$  = taxa de deformação (s<sup>-1</sup>) e  $n$  = índice de comportamento (adimensional).

\*\*\*Os valores entre parênteses indicam o desvio padrão relativo aos 3 processamentos (replicatas).

Todos os análogos apresentaram índices de comportamento ( $n$ ) menores que 1, indicando que a viscosidade aparente diminuiu com o aumento da taxa de deformação aplicada. Nos queijos processados, as moléculas de cadeia longa (proteínas) tendem a se orientar na direção do movimento do fluido, diminuindo, portanto, a resistência ao escoamento (isto é, a viscosidade) (Damodaran, 1997).

O análogo fabricado com *butter oil* apresentou valores de  $n$  maiores e de  $k$  menores que os análogos fabricados com gordura vegetal e óleo de soja, não havendo diferença significativa ( $p > 0,05$ ) entre os dois últimos. Valores mais altos para o índice de comportamento ( $n$ ) indicam uma menor pseudoplasticidade, o que significa que, na amostra fabricada com *butter oil*, as macromoléculas têm mais mobilidade e mais facilidade em se orientar na direção do fluxo. O índice de consistência ( $k$ ) está relacionado à viscosidade, que, em queijos processados, é atribuída principalmente a interações e forças de atração intermoleculares entre as partículas de proteína (Dimitreli & Thomareis, 2004).

Os resultados obtidos podem ser explicados pelo tamanho das partículas de gordura (Tabela 4.5), que foi maior no queijo fabricado com *butter oil*, e pela distribuição de tamanho dessas partículas (Figura 4.3), que foi menos uniforme nesse produto do que nos demais. Como discutido anteriormente, os glóbulos de gordura, cobertos por uma fina camada de caseína, funcionam como grandes unidades de proteína, que são incorporadas à rede protéica (Guinee, 2003). Quanto maior o diâmetro e menor a homogeneidade dos glóbulos, menor o número de interações proteína-proteína, de modo que as moléculas de caseína têm mais mobilidade para ficar orientadas na direção do fluxo e a viscosidade diminui (Dimitreli *et al.*, 2005). Além disso, como mostra a microestrutura (Figura 4.2), os análogos fabricados com óleo de soja e gordura vegetal apresentaram uma maior concentração de glóbulos de gordura e, conseqüentemente, uma maior quantidade de glóbulos “floculados”, o que resultou no aumento das interações protéicas e contribuiu para o aumento da

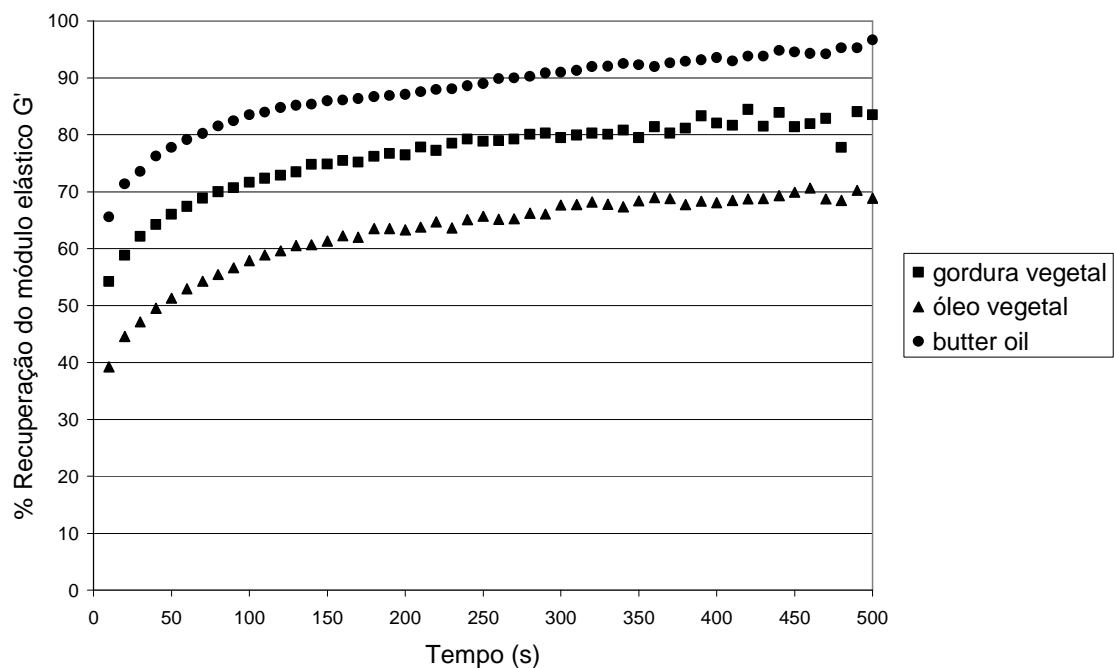
consistência e da viscosidade nesses produtos (Boutin *et al.*, 2007; Hemar *et al.*, 2005; McClements, 2005).

### 3.4.3. Tixotropia

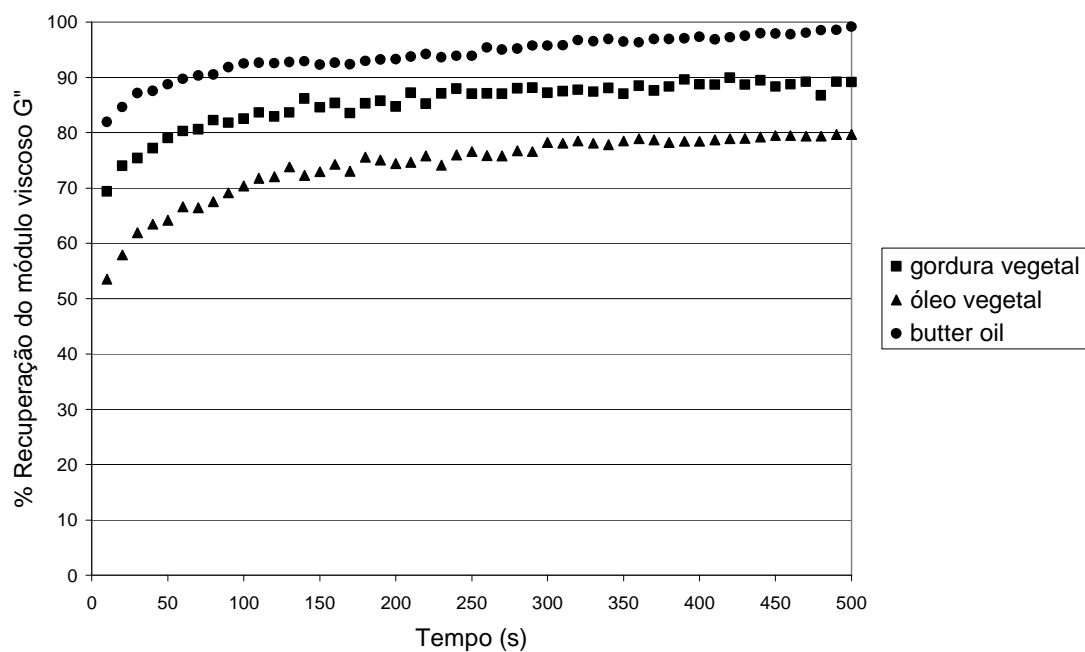
As Figuras 4.6, 4.7 e 4.8 mostram, respectivamente, as porcentagens de recuperação do módulo elástico ( $G'$ ), módulo viscoso ( $G''$ ) e viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes tipos de gordura após deformação a uma taxa de cisalhamento constante.

Para todos os parâmetros avaliados, a porcentagem de recuperação aumentou na seguinte seqüência: óleo de soja < gordura vegetal < *butter oil*. Como já discutido, a quantidade de ligações presentes na rede protéica foi maior para o análogo fabricado com óleo de soja, seguido pelo fabricado com gordura vegetal. Parte dessas ligações provavelmente se rompeu devido à energia mecânica aplicada durante o cisalhamento, não havendo energia suficiente no sistema para recompô-las por completo após a interrupção da deformação, e por isso esses análogos não retornaram à sua forma original. No caso do queijo fabricado com *butter oil*, como a quantidade de ligações proteína-proteína é menor, devido ao maior tamanho e menor uniformidade de distribuição dos glóbulos de gordura, as cadeias conseguem se orientar na direção do fluxo sem que ocorra rompimento de muitas ligações, recompondo-se mais rapidamente quando cessa a aplicação da deformação.

Em geral, espera-se que um requeijão de qualidade seja fácil de espalhar, mas que não escorra após ser espalhado, permanecendo com textura cremosa. Em termos reológicos, isso significa que o produto deve recuperar a estrutura original (ou pelo menos boa parte dela) assim que cessa a aplicação da deformação. Nesse sentido, o queijo fabricado com *butter oil* apresentou características reológicas mais próximas de um requeijão cremoso tradicional do que as demais amostras.

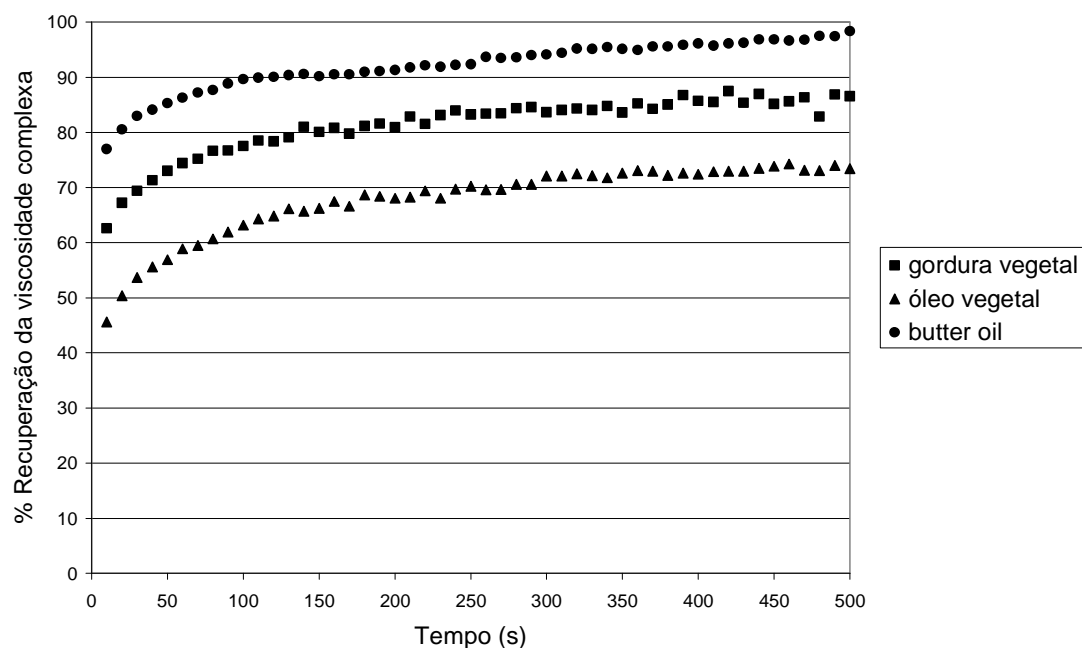


**Figura 4.6.** Porcentagem de recuperação do módulo elástico  $G'$  para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes tipos de gordura.



**Figura 4.7.** Porcentagem de recuperação do módulo viscoso  $G''$  para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes tipos de gordura.





**Figura 4.8.** Porcentagem de recuperação da viscosidade complexa para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes tipos de gordura.

### 3.5. Capacidade de Derretimento

A Tabela 4.8 mostra o fluxo de queijo para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes tipos de gordura. O tipo de gordura influenciou significativamente ( $p < 0,05$ ) a capacidade de derretimento dos análogos de requeijão cremoso, sendo que o análogo fabricado com *butter oil* apresentou fluxo de queijo maior que os demais produtos.

**Tabela 4.8.** Valores médios ( $n=3$ ) do fluxo de queijo para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes tipos de gordura.

	Amostras		
	<i>Butter oil</i>	Gordura vegetal	Óleo de soja
<b>Fluxo de queijo (cm)</b>	17,2 <sup>a</sup> (0,5)	15,2 <sup>b</sup> (0,8)	14,4 <sup>b</sup> (0,5)

\*Médias com letras iguais, na mesma linha, não diferem significativamente entre si ( $p > 0,05$ ).

\*\*Os valores entre parênteses indicam o desvio padrão relativo aos 3 processamentos (replicatas).

O derretimento pode ser definido como a capacidade do queijo de fluir sob aquecimento (Lucey *et al.*, 2003). A capacidade de derretimento de queijos é determinada, sobretudo, pelo número e pela força das interações caseína-caseína (Lucey *et al.*, 2003). No caso das amostras avaliadas, o principal fator que influenciou o derretimento foi o tamanho e a distribuição das partículas de gordura. Os análogos fabricados com óleo de soja e gordura vegetal apresentaram partículas de gordura menores e com distribuição mais homogênea que o fabricado com o *butter oil* (Tabela 4.5 e Figura 4.3), resultando num menor índice de derretimento. Os glóbulos de gordura emulsificados, cobertos por uma fina camada de caseína, funcionam como grandes partículas de proteína (ou pseudo-proteína), que são incorporadas à rede protéica, aumentando a força do gel (Guinee, 2003; Lee *et al.*, 2004; Shirashoji *et al.*, 2006). Esses glóbulos emulsificados são geralmente termoestáveis, o que se reflete na sua baixa tendência a coalescer durante o reaquecimento (Guinee *et al.*, 2000). Quanto menor o diâmetro e maior a uniformidade dos glóbulos, maior a área superficial e, portanto, maior a quantidade de ligações proteína-proteína capaz de estabilizá-los dentro da matriz protéica (Shirashoji *et al.*, 2006). Como o número de interações na rede caseína é maior, a capacidade de derretimento é menor (Guinee & Kilcawley, 2004).

Apesar do uso de três tipos de gordura bastante diferentes entre si, a capacidade de derretimento dos análogos não foi influenciada diretamente pelas diferenças entre as características das gorduras utilizadas. Isso pode ser explicado pelo fato de que os análogos de requeijão cremoso consistem em emulsões óleo em água, em que os glóbulos de gordura estão recobertos por uma membrana de caseína e são incorporados à matriz protéica, participando da estrutura da mesma (Guinee, 2003; Lee *et al.*, 2004; Shirashoji *et al.*, 2006). Isso significa que os glóbulos se comportam como pseudo-proteínas, de modo que a capacidade de derretimento foi regida pelas características da fase contínua, e não pelas propriedades da fase dispersa (gordura). Evidentemente, em última análise, as diferenças na composição das gorduras tiveram papel indireto na capacidade de derretimento, já que foram responsáveis pela forma

como ocorreu a adsorção das proteínas na superfície dos glóbulos e pelo modo como ocorreu o processo de emulsificação, resultando em produtos com diferentes tamanhos de partícula.

### 3.6. Avaliação Instrumental da Cor

Os resultados obtidos na avaliação instrumental da cor são apresentados na Tabela 4.9. Para as três amostras, o parâmetro  $b^*$  apresentou valores positivos, indicando uma tendência para a cor amarela. Nos análogos fabricados com gordura vegetal e óleo de soja, o parâmetro  $a^*$  apresentou valores negativos, indicando uma tendência para a cor verde. O tipo de gordura utilizado influenciou significativamente ( $p < 0,05$ ) todos os parâmetros de cor avaliados, sendo que o queijo fabricado com *butter oil* apresentou maior saturação de vermelho e amarelo (parâmetros  $a^*$  e  $b^*$ , respectivamente) e menor luminosidade (parâmetro  $L^*$ ) que os demais.

**Tabela 4.9.** Valores médios ( $n=3$ ) dos parâmetros de cor  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $L^*$ , WI CIE (índice de brancura) e YI D1925(2/C) (índice de amarelo) para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes tipos de gordura.

	Amostras		
	<i>Butter oil</i>	Gordura vegetal	Óleo de soja
<b><math>a^*</math></b>	0,50 <sup>a</sup> (0,10)	-0,90 <sup>b</sup> (0,05)	-0,88 <sup>b</sup> (0,09)
<b><math>b^*</math></b>	14,77 <sup>a</sup> (0,46)	6,42 <sup>b</sup> (0,02)	5,98 <sup>b</sup> (0,03)
<b><math>L^*</math></b>	83,52 <sup>a</sup> (0,09)	85,53 <sup>b</sup> (0,07)	85,65 <sup>b</sup> (0,06)
<b>WI CIE</b>	-11,43 <sup>a</sup> (2,11)	35,11 <sup>b</sup> (0,22)	37,57 <sup>b</sup> (0,09)
<b>YI D1925 (2/C)</b>	29,15 <sup>a</sup> (0,88)	11,97 <sup>b</sup> (0,02)	11,12 <sup>b</sup> (0,07)

\*Médias com letras iguais, na mesma linha, não diferem significativamente entre si ( $p > 0,05$ ).

\*\*Os valores entre parênteses indicam o desvio padrão relativo aos 3 processamentos (replicatas).

A cor final desenvolvida pelos produtos é a combinação dos parâmetros  $a^*$  e  $b^*$  incluindo ainda o fator luminosidade ( $L^*$ ). Os análogos fabricados com

gordura vegetal e óleo de soja apresentaram maiores índices de brancura e menor índice de amarelo que o produto fabricado com *butter oil*.

Em geral, a cor amarela é associada a alimentos com elevado teor de gordura, como é o caso do requeijão. A cor apresentada pelo produto, no entanto, também é influenciada pelo diâmetro dos glóbulos de gordura (McClements, 2005; Fox & McSweeney, 1998): no caso do requeijão cremoso, como a gordura está bastante emulsificada, seus glóbulos apresentam tamanho pequeno, o que aumenta a dispersão da luz e resulta em uma coloração branca levemente amarelada.

A variação de cor observada entre os produtos testados está essencialmente relacionada ao tipo de gordura utilizado. Tradicionalmente, a gordura do leite apresenta coloração amarelada devido à presença de pigmentos lipossolúveis, especialmente carotenóides, que são obtidos a partir da dieta do animal (Fox & McSweeney, 1998). A gordura vegetal hidrogenada e o óleo de soja, por outro lado, são submetidos, durante o processo de refino, a etapas de branqueamento e desodorização, que retiram a maior parte dos pigmentos lipossolúveis presentes no azeite bruto. Em função disso, os queijos fabricados com essas gorduras em substituição ao *butter oil* tendem a apresentar coloração mais branca e menos amarela, como de fato foi verificado.

### **3.7. Perfil de Textura**

Os resultados obtidos na avaliação instrumental da textura são apresentados na Tabela 4.10. O tipo de gordura influenciou significativamente ( $p < 0,05$ ) todos os parâmetros de textura avaliados, com exceção da elasticidade.

Em queijos, a elasticidade é conferida essencialmente pela matriz protéica (Fox *et al.*, 2000), que é a principal responsável pela estrutura do produto e pela sua flexibilidade e recuperação depois que cessa a aplicação da tensão. Uma vez que não houve diferença entre os análogos em relação ao

teor de proteína (Tabela 4.4) ou ao tipo de rede protéica formada (item 3.3), os valores de elasticidade também não variaram significativamente.

**Tabela 4.10.** Valores médios (n=3) dos parâmetros de textura para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes tipos gordura.

	Amostras		
	<i>Butter oil</i>	Gordura vegetal	Óleo de soja
<b>Firmeza (g)</b>	21 <sup>a</sup> (2)	58 <sup>b</sup> (3)	78 <sup>c</sup> (10)
<b>Adesividade (g.s)</b>	56 <sup>a</sup> (6)	272 <sup>b</sup> (9)	372 <sup>c</sup> (41)
<b>Elasticidade (-)</b>	0,934 <sup>a</sup> (0,008)	0,982 <sup>a</sup> (0,001)	0,980 <sup>a</sup> (0,005)
<b>Gomosidade (-)</b>	19 <sup>a</sup> (2)	51 <sup>b</sup> (1)	67 <sup>c</sup> (4)

\*Médias com letras iguais, na mesma linha, não diferem significativamente entre si ( $p>0,05$ ).

\*\*Os valores entre parênteses indicam o desvio padrão relativo aos 3 processamentos (replicatas).

Em relação aos demais parâmetros, como não houve diferença de composição química entre os queijos (Tabela 4.4), as diferenças de textura podem ser explicadas pelo tamanho dos glóbulos de gordura e pelas características das gorduras utilizadas.

A firmeza é definida como a força necessária para comprimir o alimento entre a língua e o palato até certa deformação, enquanto a gomosidade é definida como a energia requerida para desintegrar o alimento até o ponto ideal para a deglutição (Fox *et al.*, 2000). O queijo fabricado com *butter oil* apresentou a menor firmeza e a menor gomosidade, enquanto o análogo fabricado com óleo de soja apresentou os maiores valores para ambos os parâmetros. Esse resultado pode ser explicado pela variação no tamanho das partículas de gordura (Tabela 4.5), que aumentou na mesma direção em que firmeza e gomosidade diminuíram: óleo de soja – gordura vegetal – *butter oil*. Como explicado anteriormente, os glóbulos de gordura emulsificados funcionam como unidades protéicas que são incorporadas à rede de caseína e aumentam a força do gel (Guinee, 2003). Quanto menor o diâmetro dos

glóbulos, maior a área superficial e a quantidade de ligações proteína-proteína, o que torna a rede mais firme (Lee *et al.*, 2004) e, portanto, mais difícil de comprimir ou desintegrar. A maior concentração de glóbulos de gordura e, conseqüentemente, a maior quantidade de glóbulos de gordura “floculados” encontrada nos análogos fabricados com gordura vegetal e óleo de soja também deve ter contribuído para a maior firmeza e gomosidade apresentadas por essas amostras, uma vez que, como já discutido, a presença de glóbulos “floculados” aumentou a consistência da emulsão, como também foi demonstrado por outros autores (Boutin *et al.*, 2007; Hemar *et al.*, 2005; McClements, 2005).

A adesividade é definida como a força necessária para vencer as forças de atração entre a superfície do alimento e a superfície do probe (Fox *et al.*, 2000). O queijo fabricado com *butter oil* apresentou a menor adesividade, seguido pelos análogos fabricados com gordura vegetal e óleo de soja, respectivamente. Esse resultado também parece estar relacionado ao tamanho e homogeneidade dos glóbulos de gordura, já que, quanto menor o diâmetro e maior a homogeneidade dos mesmos, isto é, quanto maior o grau de interação entre a matriz protéica e a fase lipídica, maior foi a adesividade. Bryant *et al.* (1995) mostraram que, para queijo Cheddar, a adesividade foi tanto maior quanto mais aberta e mais entremeada de gordura a rede caséica, isto é, quanto maior a interação entre a gordura e a matriz protéica.

As diferenças entre as gorduras utilizadas também podem ter influenciado os valores de adesividade, já que a composição de ácidos graxos determina a polaridade (Lobato-Calleros *et al.*, 1998) e, portanto, o grau de interação entre a gordura e a superfície do probe. De modo geral, quanto maior foi o grau de saturação da gordura, maior o seu caráter hidrofóbico e menor a adesividade conferida ao produto final. Isso explica porque a adesividade foi menor no queijo fabricado com *butter oil* e maior no fabricado com óleo de soja. Os resultados obtidos são condizentes com as observações de Lobato-Calleros *et al.* (1997), que verificaram que a adição de gordura de soja aumentou a adesividade de análogos de queijo.

### 3.8. Avaliação Sensorial

A Tabela 4.11 apresenta as médias das notas atribuídas a cada um dos parâmetros avaliados: aparência, cor, espalhabilidade, sabor, firmeza, cremosidade e impressão global. O tipo de gordura utilizado influenciou todos os parâmetros sensoriais avaliados.

**Tabela 4.11.** Valores médios das notas dadas pelos provadores para os análogos de requeijão cremoso fabricados com diferentes tipos gordura em relação aos atributos aparência, cor, espalhabilidade, sabor, firmeza, cremosidade e impressão global\*.

	Amostras		
	<i>Butter oil</i>	Gordura vegetal	Óleo de soja
<b>Aparência</b>	7,35 <sup>a</sup>	6,67 <sup>b</sup>	6,43 <sup>b</sup>
<b>Cor</b>	7,03 <sup>a</sup>	6,02 <sup>b</sup>	6,00 <sup>b</sup>
<b>Espalhabilidade</b>	0,20 <sup>a</sup>	-1,05 <sup>b</sup>	-1,78 <sup>c</sup>
<b>Sabor</b>	7,51 <sup>a</sup>	5,68 <sup>b</sup>	4,63 <sup>c</sup>
<b>Firmeza</b>	7,11 <sup>a</sup>	6,23 <sup>b</sup>	5,31 <sup>c</sup>
<b>Cremosidade</b>	7,65 <sup>a</sup>	6,27 <sup>b</sup>	5,38 <sup>c</sup>
<b>Impressão global</b>	7,39 <sup>a</sup>	5,99 <sup>b</sup>	4,83 <sup>c</sup>

<sup>a, b, c</sup> Médias com letras iguais, na mesma linha, não diferem significativamente entre si ( $p > 0,05$ ).

\*Para a avaliação da aparência e aceitação global, foi utilizada escala hedônica estruturada de 9 pontos. Para a avaliação da espalhabilidade, foi utilizada a escala do ideal, com notas variando de +3 (=extremamente mais espalhável que o ideal) a -3 (=extremamente menos espalhável que o ideal). O valor 0 (zero) corresponde à espalhabilidade ideal.

Em relação à cor, o queijo fabricado com *butter oil* recebeu notas significativamente mais altas ( $p < 0,05$ ) que os outros dois análogos. Esse resultado reflete a preferência do consumidor por uma cor menos branca e mais amarelada (Tabela 4.9), característica do requeijão cremoso. Na avaliação sensorial da aparência, o análogo fabricado com *butter oil* também obteve notas maiores que os demais, provavelmente em decorrência da cor e da avaliação visual da textura.

Para todos os demais atributos, o queijo fabricado com *butter oil* obteve notas significativamente maiores ( $p < 0,05$ ) que os demais, enquanto o análogo fabricado com óleo de soja obteve notas significativamente mais baixas ( $p < 0,05$ ) que os outros dois.

As notas mais altas atribuídas ao sabor do requeijão fabricado com *butter oil* refletem a importância da gordura do leite no sabor dos produtos lácteos. Como mostrado anteriormente, a gordura vegetal e o óleo de soja utilizados apresentam composição bem diferente da gordura do leite, com menor proporção de ácidos graxos saturados de cadeia curta e média (Tabela 4.3). Os ácidos graxos de cadeia curta apresentam sabor e aroma pronunciados, sendo os principais responsáveis pelo sabor característico da gordura do leite (Fox & McSweeney, 1998).

Ainda em relação ao sabor, o análogo fabricado com óleo de soja foi menos aceito que o análogo fabricado com gordura vegetal hidrogenada, o que deve estar associado ao sabor característico apresentado pelo óleo de soja e pela sua menor estabilidade oxidativa (Tabela 4.2). Por ser menos estável, o óleo de soja provavelmente sofreu maior oxidação durante a etapa de fabricação, conferindo um sabor indesejável ao produto final.

Em relação à espalhabilidade, o queijo fabricado com *butter oil* foi o que apresentou a avaliação mais próxima do ideal, enquanto os outros dois foram considerados pouco espalháveis (muito duros). O resultado foi condizente com os valores encontrados na avaliação do perfil de textura (Tabela 4.10), sendo que a firmeza-TPA aumentou na seguinte seqüência: *butter oil* < gordura vegetal hidrogenada < óleo de soja, ocorrendo o inverso com a espalhabilidade. As notas dadas ao atributo firmeza evidenciam que os consumidores preferiram as amostras menos duras, isto é, o análogo fabricado com *butter oil*, seguido do fabricado com gordura vegetal hidrogenada.

Para o atributo cremosidade, o análogo fabricado com *butter oil* também foi o que obteve as notas mais altas, seguido, respectivamente, pelos análogos fabricados com gordura vegetal hidrogenada e óleo de soja. Esse resultado é provavelmente reflexo da firmeza e da adesividade apresentadas pelas amostras (Tabela 4.10), sendo que os consumidores preferiram os produtos menos firmes e menos adesivos.



As notas dadas ao atributo impressão global refletem a avaliação sensorial dos demais parâmetros, em especial sabor, cremosidade, espalhabilidade e firmeza.

De modo geral, o queijo fabricado com *butter oil* foi muito bem avaliado pelos consumidores, recebendo notas superiores a 7,0 para todos os atributos sensoriais avaliados. Contudo, o análogo fabricado com gordura vegetal também mostrou boa aceitação sensorial, com notas superiores a 6,0 para todos os atributos, com exceção de sabor e impressão global. Isso mostra que a gordura vegetal apresenta bom potencial para ser usada em substituição ao *butter oil*, desde que sejam adotadas medidas para melhorar o sabor do produto final.

#### 4. CONCLUSÕES

A substituição da gordura láctea por gordura vegetal hidrogenada ou óleo de soja promoveu modificações significativas nas propriedades reológicas, funcionais e sensoriais dos análogos de requeijão cremoso. O tamanho dos glóbulos de gordura foi menor nos análogos fabricados com gordura vegetal e principalmente com óleo de soja. Em consequência disso, esses análogos apresentaram maiores valores para os módulos elástico ( $G'$ ) e viscoso ( $G''$ ) e para a viscosidade complexa, além de menor capacidade de derretimento, menor espalhabilidade e maior firmeza que o queijo fabricado com *butter oil*. De modo geral, as características reológicas e funcionais dos análogos não foram influenciadas pelo estado físico das gorduras utilizadas, e sim pela composição das gorduras, que definiu o modo como ocorreu o processo de emulsificação, resultando em produtos com diferentes tamanhos de partícula, e pela maneira como os glóbulos de gordura recobertos interagiram com a matriz protéica. O requeijão fabricado com gordura de leite anidra foi o mais bem avaliado sensorialmente. Embora não tenha conseguido imitar o sabor do requeijão cremoso, o análogo fabricado com gordura vegetal recebeu notas iguais ou superiores a seis para os demais atributos sensoriais estudados, o que mostra que a gordura vegetal apresenta bom potencial para ser usada em substituição ao *butter oil*, desde que sejam adotadas medidas tecnológicas para melhorar o sabor do produto final.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AOAC – ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of AOAC International**. 16 ed. Gaithersburg, Maryland: AOAC International, 1997. Vol. II.
- AOCS – AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the AOCS**. 5 ed. Champaign: AOCS, 1998.
- BACHMANN, H. Cheese analogues: a review. **International Dairy Journal**, v.11, p.505-515, 2001.
- BOUTIN, C.; GIROUX, H.J.; PAQUIN, P.; BRITTEN, M. Characterization and acid-induced gelation of butter oil emulsions produced from heated whey protein dispersions. **International Dairy Journal**, v.17, p.696-703, 2007.
- BRYANT, A.; USTONOL, Z.; STEFFE, J. Texture of Cheddar cheese as influenced by fat reduction. **Journal of Food Science**, 60, 1216-1219, 1995.
- BUDIMAN, M.; STROSHINE, R.L.; CAMPANELLA, O.H. Stress relaxation and low field proton magnetic resonance studies of cheese analog. **Journal of Texture Studies**, v.31, p.477-498, 2000.
- CAVALCANTE, A.B.D.; PINHEIRO, A.J.R.; MOSQUIM, M.C.A.V. Requeijão: Uso de gordura vegetal como substituto parcial da gordura do leite na fabricação do requeijão tradicional. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, v.47, n.279-281, p.62-65, 1992.
- CAVALIER-SALOU, C.; CHEFTEL, J.C. Emulsifying salts influence on characteristics of cheese analogs from calcium caseinate. **Journal of Food Science**, v.56, p.1542-1547, 1991.
- CUNHA, C.R.; ALCÂNTARA, P.L.; VIOTTO, W.H. **Caracterização reológica de requeijões cremosos e análogos comercializados na região de Campinas, SP..** Trabalho apresentado no 6º. Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos, Campinas, 2005. Não publicado.
- CUNHA, C.R.; MAMEDE, P.L.; VIOTTO, W.H. **Cor, composição e aceitação sensorial de requeijões cremosos e análogos comercializados na região de**

- Campinas, SP.** Trabalho apresentado no 6º. Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos, Campinas, 2005. Não publicado.
- DAMODARAN, S. Food proteins: An overview. In: DAMODARAN, S.; PARAÍ, A. **Food proteins and their applications**. New York, Basel, Hong Kong: Marcel Dekker, Inc., 1997. pp. 1-24.
- DEMAN, J.M.; BEERS, A.M. Fat crystal networks: structural and rheological properties. **Journal of Texture Studies**, 18, 303-318, 1988.
- DIMITRELI, G.; THOMAREIS, A.S. Effect of temperature and chemical composition on processed cheese apparent viscosity. **Journal of Food Engineering**, v.64, 265-271, 2004.
- DIMITRELI, G.; THOMAREIS, A.S.; SMITH, P.G. Effect of emulsifying salts on casein peptization and apparent viscosity of processed cheese. **International Journal of Food Engineering**, v.1, n.4, p.1-15, 2005.
- EMBRAPA GADO DE LEITE. **Produção brasileira de queijo**. Disponível em: <http://www.cnpqi.embrapa.br/producao/04industria/tabela04.24.php>. Acesso em 5 jun. 2006.
- FOX, P.F.; GUINEE, T.P.; COGAN, T.M.; MCSWEENEY, P.L.H. Cheese Rheology and Texture. In: FOX, P.F.; GUINEE, T.P.; COGAN, T.M.; MCSWEENEY, P.L.H. **Fundamentals of Cheese Science**. Gaithersburg: Aspen, 2000. Cap.13, p.305-340.
- FOX, P.F.; MCSWEENEY, P.L.H. **Dairy Chemistry and Biochemistry**. London, Weinheim, New York, Tokyo, Melbourne, Madras: Blackie Academic & Professional, 1998.
- GIGANTE, M.L. **Requeijão cremoso obtido por ultrafiltração de leite pré-acidificado adicionado de concentrado protéico de soro**. Campinas, 1998. 122p. Tese (Doutor em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- GUINEE, T.P. Role of protein in cheese and cheese products. In: FOX, P.F.; MCSWEENEY, P.L.H. (Eds.) **Advanced Dairy Chemistry Volume 1: Proteins. 3<sup>rd</sup> Ed. Part B**. New York: Kluwer Academic/ Plenum Publishers, 2003. Cap.25, p.1083-1074.

- GUINEE, T.P.; AUTY, M.A.E.; MULLIN, C.; CORCORAN, M.O.; MULHOLLAND, E.O.  
Preliminary observations on effects of fat content and degree of fat emulsification on the structure-function relationship of Cheddar-type cheese. **Journal of Texture Studies**, v.31, p.645-663, 2000.
- GUINEE, T.P.; KILCAWLEY, K.N. Cheese as an ingredient. In: FOX, P.F.; McSWEENEY, P.L.H.; COGAN, T.M.; GUINEE, T.P. (Eds.) **Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology Volume 2: Major cheese groups. 3<sup>rd</sup> Ed.** London: Elsevier Ltd., 2004. p.395-428.
- HEMAR, Y.; HALL, C.E.; SINGH, H. Rheological properties of oil-in-water emulsions formed with milk protein concentrate. **Journal of Texture Studies**, v.36, n.3, p.289-302, 2005.
- HOUZÉ, G.; CASES, E.; COLAS, B.; CAYOT, P. Viscoelastic properties of acid milk gel as affected by fat nature at low level. **International Dairy Journal**, v.15, p.1006-1016, 2005.
- LEE, S.K.; ANEMA, S.; KLOSTERMEYER, H. The influence of moisture content on the rheological properties of processed cheese spreads., **International Journal of Food Science and Technology**, v.39, p.763-771, 2004.
- LOBATO-CALLEROS, C.; VELÁZQUEZ-VARELA, J.; SÁNCHEZ-GARCÍA, J.; VERNON-CARTER, E.J. Dynamic rheology of Mexican Manchego cheese-like products containing canola oil and emulsifier blends. **Food Research International**, v.36, p.81-90, 2003.
- LOBATO-CALLEROS, C.; RAMÍREZ-SANTIAGO, C.; OSORIO-SANTIAGO, V.J.; VERNON-CARTER, E.J.; HORNELAS-URIBE, Y. Microstructure and texture of Manchego cheese-like products made with canola oil, lipophilic and hydrophilic emulsifiers. **Journal of Texture Studies**, v.33, p.165-182, 2002.
- LOBATO-CALLEROS, C.; VERNON-CARTER, E.J.; HORNELAS-URIBE, Y. Microstructure and texture of cheese analogs containing different types of fat. **Journal of Texture Studies**, v.29, p.569-586, 1998.
- LOBATO-CALLEROS, C.; VERNON-CARTER, E.J.; SANCHEZ-GARCIA, J.; GARCIA-GALINDO, H.S. Textural characteristics of cheese analogs incorporating fat replacers. **Journal of Texture Studies**, v.30, n.5, p.533-548, 1999.
- LOBATO-CALLEROS, C.; VERNON-CARTER, E.J.; GUERRERO-LEGARRETA, I.; SORIANO-SANTOS, J.; ESCALONA-BEUNDIA, H. Use of fat blends in cheese analogs:

- influence on sensory and instrumental textural characteristics. **Journal of Texture Studies**, v.28, p.619-632, 1997.
- LUCEY, J.A.; JOHNSON, M.E.; HORNE, D.S. Invited review: Perspectives on the basis of the rheology and texture properties of cheese. **Journal of Dairy Science**, v.86, n.9, p.2725-2743, 2003.
- McCLEMENTS, D.J. **Food Emulsions: Principles, Practices and Techniques**, 2<sup>nd</sup> Ed. Boca Raton, London, New York, Washington: CRC Press, 2005.
- METZGER, L.E.; BARBANO, D.M.; KINDSTEDT, P.S. Effect of milk preacidification on low fat mozzarella cheese: III. Post-melt chewiness and whiteness. **Journal of Dairy Science**, v.84, n.6, 2001.
- MINISTÉRIO DO ESTADO DA AGRICULTURA E DO ABASTECIMENTO. Aprova o Regulamento Técnico para Fixação de Identidade e Qualidade do Requeijão ou Requesón. Portaria no. 359, de 04 de setembro de 1997. Disponível em: <http://www.agricultura.org.br>. Acesso em: 15 jun. 2003.
- MISTRY, V.V.; ANDERSON, D.L. Composition and microstructure of commercial full-fat and low-fat cheeses. **Food Structure**, 12, 259-266, 1993.
- MORRIS, E.R. Rheology of hydrocolloids. In: PHILLIPS, G.O., WEDLOCK, D.J., WILLIAMS, P.A. (Ed.) **Gums and stabilizers for the food industry 2**. Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt: Pergamon Press, 1984. Cap. 2, p.57-78.
- MUIR, D.D.; TAMIME, A.Y.; SHENANA, M.E.; DAWOOD, A.H. Processed cheese analogues incorporating fat-substitutes. 1. Composition, microbiological quality and flavor changes during storage at 5°C. **Lebensm.-Wiss. u.-Technol.**, v.32, p.41-49, 1999.
- OLIVEIRA, J.S. **Queijo: Fundamentos Tecnológicos**. Campinas: Ícone, 1986. 146p.
- OLSON, N.F.; PRICE, W.V.A. A melting test for pasteurized process cheese spreads. **Journal of Dairy Science**, v.41, n.7, p.999-1000, 1958.
- RAND, M.C.; GREENSBERG, A.E.; TARAS, M.J. (Eds.) **Standard methods for examination of water and wastewater**. 14a. ed. Washington: American Public Health Association, 1975. p.189-190.
- RAPACCI, M. **Estudo comparativo das características físicas e químicas, reológicas e sensoriais do requeijão cremoso obtido por fermentação**

- láctica e acidificação direta.** Campinas, 1997. 144p. Tese (Doutor em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- RICHARDSON, G.H. (Ed.) **Standard methods for examination of dairy products.** 15a. ed. Washington: American Public Health Association, 1985. p.340-342.
- SHIRASHOJI, N.; JAEGGI, J.J.; LUCEY, J.A. Effect of trisodium citrate concentration and cooking time on the physicochemical properties of pasteurized process cheese. **Journal of Dairy Science**, v.89, p.15-28, 2006.
- TAMIME, A.Y.; KALÁB, M.; DAVIES, G.; YOUNIS, M.F. Microstructure and firmness of processed cheese manufactured from Cheddar cheese and skim milk powder cheese base. **Food Microstructure**, 9, 23-37, 1990.
- TAMIME, A.Y.; MUIR, D.D.; SHENANA, M.E.; KALAB, M.; DAWOOD, A.H. Processed cheese analogues incorporating fat-substitutes. 2. Rheology, sensory perception of texture and microstructure. **Lebensm.-Wiss. u.-Technol.**, v.32, p.50-59, 1999.
- WALSTRA, P. Physical chemistry of milk fat globules. In: FOX, P.F. (Ed.) **Advanced Dairy Chemistry Volume 2: Lipids.** London: Chapman & Hall, 1995. Cap.4, p.131-178.





## CONCLUSÃO GERAL

As amostras de requeijão cremoso e especialidades lácteas comerciais avaliadas apresentaram grande variabilidade entre si em relação às características estudadas. Contudo, algumas tendências puderam ser observadas. De modo geral, os análogos tenderam a apresentar menores teores de gordura, proteína e caseína e maiores teores de umidade do que os requeijões tradicionais, o que se refletiu em produtos mais macios e com menores valores para os módulos elástico e viscoso ( $G'$  e  $G''$ ). A adição de hidrocolóides às especialidades lácteas resultou em menor capacidade de derretimento e em comportamento viscoelástico diferente do apresentado pelos requeijões tradicionais. A maior parte dos análogos comerciais avaliados apresentou características bastante diferentes em relação ao requeijão cremoso tradicional, o que resultou em menor aceitação sensorial. Os resultados obtidos evidenciam a necessidade urgente de se estabelecer um padrão de qualidade e identidade para análogos de requeijão cremoso, além de aprofundar as pesquisas sobre esse tipo de produto, de modo a possibilitar a obtenção de "requeijões imitação" mais parecidos com o requeijão tradicional.

Em relação aos análogos de requeijão cremoso fabricados a partir de caseinato de cálcio e butter oil, o tipo de sal emulsificante influenciou o mecanismo de peptização e o grau de emulsificação da gordura. O hexametáfosfato de sódio foi o mais eficiente em promover a emulsificação da gordura, embora tenha apresentado a menor porcentagem de cálcio solúvel/cálcio total e o menor grau de dissociação da caseína. O tripolifosfato pentassódico foi o sal que apresentou o maior poder de seqüestrar o cálcio, enquanto a habilidade de dispersar e hidratar a caseína, medida pelo grau de dissociação caseíco, foi igual para o pirofosfato tetrassódico, o tripolifosfato pentassódico e o citrato trissódico. Estes dois últimos sais apresentaram o menor grau de emulsificação da gordura. As diferenças observadas nas propriedades reológicas e funcionais tiveram relação com o efeito de cada sal sobre a peptização e o grau de emulsificação da gordura. De maneira geral, a

diminuição do grau de emulsificação da gordura e o aumento do grau de peptização (medido pela % cálcio solúvel/ cálcio total e pelo grau de dissociação da caseína) resultaram em maior derretimento, menor dureza, gomosidade e adesividade, maiores valores de  $G''/G'$  e cor mais amarela.

A substituição da gordura láctea por gordura vegetal hidrogenada ou óleo de soja promoveu modificações significativas nas características dos análogos de requeijão cremoso fabricados a partir de caseinato de cálcio. Em geral, as propriedades reológicas e funcionais dos análogos não foram influenciadas pelo estado físico das gorduras utilizadas, e sim pela composição das mesmas, fator este que definiu o processo de emulsificação e o tamanho dos glóbulos de gordura resultantes, e finalmente pela interação dos glóbulos de gordura emulsificados com a matriz protéica. O grau de emulsificação da gordura foi maior nos análogos fabricados com gordura vegetal e principalmente com óleo de soja, resultando em maiores valores para os módulos elástico e viscoso ( $G'$  e  $G''$ ), menor derretimento e maior firmeza. Apesar das diferenças em relação ao produto fabricado com butter oil, o análogo fabricado com gordura vegetal recebeu boas notas para os atributos sensoriais avaliados, com exceção do sabor, o que mostra que a gordura vegetal apresenta bom potencial para substituir a gordura láctea, desde que sejam adotadas medidas tecnológicas para melhorar o sabor do produto final.